

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 241

5. Mai 1939

Heft 2—3, S. 145—304

Gleichgewichtsstudien an erzbildenden Sulfiden. II.

Von RUDOLF SCHENCK und PETER VON DER FORST

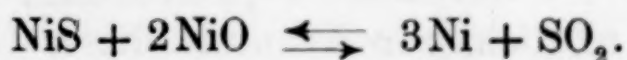
Mit 14 Abbildungen im Text

A. Das System Ni-S

Zu den durch Wasserstoff reduzierbaren Schwermetallsulfiden gehört auch das Nickelsulfid; schon JELLINECK¹⁾ hat auf die Umkehrbarkeit der Reaktion hingewiesen; die von ihm gemessenen Gleichgewichtswerte freilich liegen zu tief; offenbar hat er zu seinen Versuchen bereits teilweise entschwefelte Sulfidpräparate benutzt. Die Reduktion führt nicht, wie etwa bei Silber, zum reinen Metall; je nach den Temperaturen erhält man entweder gleich NiS-Ni γ -Mischkristalle oder in erster Stufe die Phase Ni₆S₅, welche bei weiterer Wasserstoffeinwirkung Ni₃S₂ und schließlich Mischkristalle liefert, denen der Schwefel durch Reduktion nur teilweise entzogen werden kann.

Über die in dem System Ni-S auftretenden heterogenen Gleichgewichte ist man schon länger unterrichtet. Das Zustandsdiagramm, durch thermische Analyse gewonnen, verdanken wir K. BORNEMANN²⁾, welcher dabei zeigen konnte, daß in dem Temperaturintervall 500° bis 550° Umwandlungen in den Bodenphasen erfolgen.

Weiteres Material lieferten die Gleichgewichtsstudien von R. SCHENCK und E. RAUB³⁾ an dem System



Insbesondere ließen sich dabei ziemlich genaue Bestimmungen für die Grenzkonzentration der γ -Mischkristalle gewinnen, welche neben der Phase NiS bestehen können. Für 592° lag sie bei 43,8 Atom-%, für 632° bei 44,4 Atom-% Schwefel.

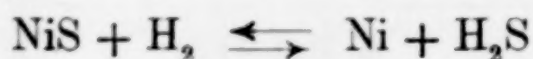
Leider gestattete die Eigenart dieses Reaktionssystems, vor allem die Kleinheit der Schwefeldioxyd tensionen unter 550°, keine

¹⁾ K. JELLINECK u. J. ZAKOWSKY, Z. anorg. allg. Chem. 142 (1925), 1.

²⁾ K. BORNEMANN, Metallurgie 7 (1910), 670.

³⁾ R. SCHENCK u. E. RAUB, Z. anorg. allg. Chem. 178 (1929), 234.

Einblicke in das Zustandsdiagramm bei tieferen Temperaturen mehr. Ein Vordringen in diese Gebiete wurde uns erst durch die Verfolgung der Reaktion



ermöglicht; bei 400, 500 und 600° ließen sich in bequemer Weise Abbauisothermen, genau wie bei der Reduktion von Wismut–Antimon- und Silbersulfid, aufnehmen. Sie finden sich in Abb. 1 zu einem Gesamtschaubild vereinigt.

Aus ihm ergibt sich nicht nur der Festigkeitsgrad des Schwefels in den Bodenphasenkombinationen und seine Abhängigkeit von dem Schwefelgehalt des Bodenkörpers, sondern auch die Natur der beteiligten Phasen und deren stöchiometrische Zusammensetzung.

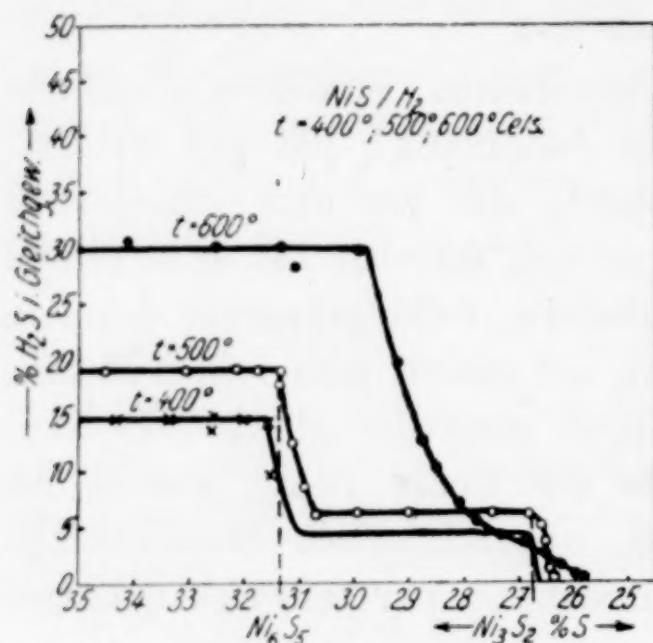


Abb. 1. Abbauisothermen 400°, 500° und 600°

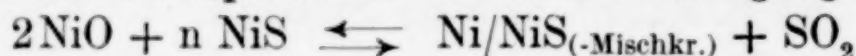
des Systems $\text{NiS} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{H}_2\text{S}$.

Abszissen: Schwefelgehalt der Bodenphasen.

Ordinaten: H_2S -Gehalt (Vol.-%) der Gleichgewichts-atmosphäre $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

Die Isotherme von 600° trägt einen anderen Charakter als die von 400 und von 500°. Zunächst erhält man bei der hohen Beobachtungstemperatur eine Horizontale, welche bis zu einem Schwefelgehalt der Bodenkörper von 29,3 Gew.-% oder 43,1 Atom-% verfolgt werden kann; von da an fallen die H_2S -Werte auf einer Kurve ziemlich schroff ab. Der Abknickpunkt, an dem die Existenz der Phase NiS aufhört, gibt uns die Zusammensetzung der an NiS gesättigten γ -Mischkristallphase an.

Durch die Verfolgung der Reaktion



war es ebenfalls möglich, zur Kenntnis dieser Größe zu gelangen. Die Feststellungen von R. SCHENCK und E. RAUB bei den Temperaturen 592 und 632°, welche wir oben erwähnten, stimmen mit den nach unserer Methode bei 600° gewonnenen nahe überein.

Die bei 400 und 500° weisen zwei Horizontale auf; die erste bricht ab, sobald die durch Reduktion gebildete Phase die Zusammensetzung Ni_6S_5 (Schwefelgehalt: 31,3 Gew.-%, 45,45 Atom-%) erreicht hat. Nach Durchlaufen eines engen Mischkristallgebietes beginnt mit 30,8 Gew.-% die zweite Horizontale, welche mit der Bodenkörperzusammensetzung Ni_3S_2 endet.

Es ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob die Phase Ni_6S_5 als Verbindung oder als eine gesättigte Mischkristallphase aufzufassen ist. Denkbar wäre, daß man es bei ihr mit einer additionellen Verbindung $3\text{NiS} + \text{Ni}_3\text{S}_2$ zu tun hat.

Die Lagen der univarianten Gleichgewichte, ausgedrückt in H_2S -Prozenten der Gleichgewichtsatmosphäre, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Temp.	H_2S -Prozente	Koexistierende Phasen
600°	29,8	NiS ; γ -Mischkristalle
500°	19,1	NiS ; Ni_6S_5
	6,3	$\text{Ni}_6\text{S}_{4,9}$; Ni_3S_2
400°	13,6	NiS ; Ni_6S_5
	4,6	$\text{Ni}_6\text{S}_{4,9}$; Ni_3S_2

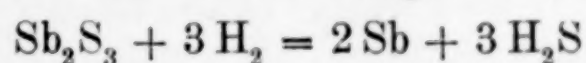
Am Schlusse treten wieder Mischkristalle in die Erscheinung, deren Reduzierbarkeit aber sehr bald, schon bei einem Schwefelgehalt des Bodenkörpers von 26,0 Gew.-%, ein Ende findet.

Der Einfluß der thermischen Entmischung in der aus Schwefelwasserstoff und Wasserstoff bestehenden Gasphase ist bei dem untersuchten Nickelsystem nur klein, weil höhere Schwefelwasserstoffkonzentrationen nicht auftreten. Bei den in der Tabelle aufgezeichneten Werten ist die geringe erforderliche Korrektur angebracht.

Damit ist eine Grundlage für die Untersuchung der Sulfidpaare Sb_2S_3 - NiS und Bi_2S_3 - NiS gegeben.

B. Revision der Gleichgewichtswerte der Systeme Sb-S und Bi-S

Ehe wir an die Durchmessung der Nickel-Antimon- und der Nickel-Wismutsulfidmischungen herangingen, haben wir es für notwendig erachtet, die früheren Messungen über die Gleichgewichte



und



zu revidieren, um die wahren, von dem Effekt der thermischen Entmischung unbeeinflußten Gleichgewichtskonstanten zu erhalten, damit diese als zuverlässiges Material auch Anderen für physikochemische Untersuchungen zur Verfügung stehen.

Die thermische Entmischung ist ja in letzter Zeit bedeutsam dadurch geworden, daß CLUSIUS den Effekt zur Trennung von Gasgemischen und insbesondere von Isotopenmischungen benutzt hat.

Unser Ziel ließ sich erreichen, indem wir den kalten, aus dem Heizofen ragenden, Teil des Reaktionsrohres kapillar, und damit so eng und klein gestalteten, daß sein Volumen gegen das des auf konstant hoher Temperatur gehaltenen Reaktionsraumes praktisch nicht mehr in Betracht kommt. Wir bedienten uns dabei der Versuchsanordnung von N. SCHMAHL, W. KNEPPER und J. SCHEWE¹⁾, welche diese zur Erforschung des Effektes und der Abhängigkeit seiner Größe von Temperaturdifferenz, Gasdruck und Gaskombination

benutzt hatten. Sie bietet auch den Vorteil, daß sich die Flüchtigkeit der an unseren Reaktionen beteiligten Metalle und Metallsulfide und die durch sie bedingten Sublimationsverluste unschädlich machen läßt.

Das hat zur Folge, daß sich auch die Endpunkte der einzelnen Isothermenhorizontalen, die Löslichkeiten der Sulfide in der Metallphase und ähnliches sehr viel schärfer erfassen lassen, als das bei den früheren Messungen geschehen konnte.

Um aus den früheren Messungen von H. PARDUN²⁾ und W. KROOS³⁾, welche den Effekt noch nicht kannten, den Einfluß der thermischen Entmischung eliminieren und auch an den neuen mit einer Normalapparatur durchgeführten Beobachtungen Korrekturen anbringen zu können, sind

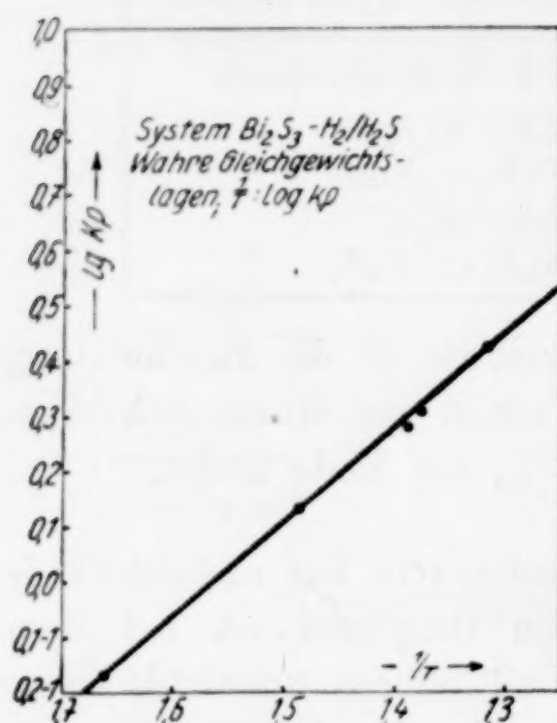


Abb. 2. System $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{S}$. Abhängigkeit der wahren Gleichgewichtslagen $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ von der Temperatur. Abszissen: reziproke absolute Temperatur $\frac{1}{T}$.

Ordinaten: $\log K = \log \frac{C_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{H}_2}}$

Systeme	Temp.	Ältere Werte	Wahre Werte P.V.D. FORST	Differenz
$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{S}$	400°	41,0% H_2S	38,63% H_2S	2,4%
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{S}$	400°	59,3% H_2S	57,7 % H_2S	1,6%
	450°	68,3% H_2S	66,6 % H_2S	1,7%
	500°	74,6% H_2S	73,0 % H_2S	1,6%

¹⁾ N. SCHMAHL u. W. KNEPPER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42 (1936), 681.

²⁾ H. PARDUN, Diss. Münster 1933.

³⁾ W. KROOS, Diss. Marburg 1938.

systematische Vergleiche derselben Reaktion in der Normalapparatur und der mit kaltem Kapillarraum, d. h. Eichung der ersteren, durchgeführt worden. Ihre Ergebnisse sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Die Darstellung der Logarithmen der wahren Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{C_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{H}_2}} \quad \text{in Abhängigkeit von } 1/T$$

zeigt, daß die Werte auf einer Geraden liegen (Abb. 2 für $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2$), so daß man sie unbedenklich zu Inter- und Extrapolationen auf andere Temperaturen verwenden kann.

C. Das System Sb–Ni–S

Der gemeinsame Abbau von Nickelsulfid und Antimonsulfid zeigt höchst interessante Verhältnisse, wie sie uns bei anderen Paaren von Schwermetallsulfiden noch nicht begegnet sind. Aus diesem Grunde haben wir seine Reduktion durch Wasserstoff besonders eingehend studiert; für nicht weniger als neun verschiedene Mischungsverhältnisse $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NiS}$ wurden die Isothermen, und zwar bei 400° , aufgenommen.

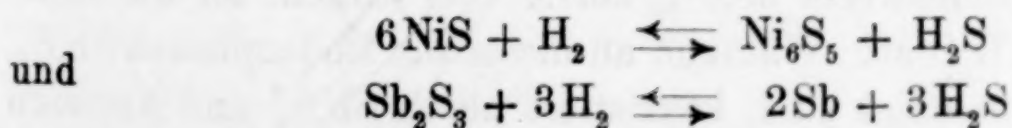
Die durchgemessenen Mischungsverhältnisse waren die folgenden:

$$\begin{array}{l} \text{Sb}_2\text{S}_3 : \text{NiS}; \quad 8:1; \quad 3:1; \quad 2:1; \\ \quad \quad \quad \quad 3:2; \quad 1:1; \quad 2:3; \\ \quad \quad \quad \quad 1:2; \quad 1:4; \quad 1:8. \end{array}$$

Für die Kennzeichnung der Isothermen genügten aber die Wiedergabe der fünf Schaubilder für die Mischungen $8\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{NiS}$; $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{NiS}$; $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{NiS}$; $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{NiS}$; $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 8\text{NiS}$ (vgl. die Abb. 3, 4, 5, 6 und 7).

Bei der Zusammenstellung des Gesamtbildes der möglichen Phasenkombinationen in Dreieckskoordinatendarstellung sind auch die übrigen Isothermen berücksichtigt (vgl. Abb. 8).

Die Betrachtung der Abb. 4 (Mischung $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{NiS}$) zeigt ein gewaltiges Emporschnellen der Schwefelwasserstoffgleichgewichtskonzentration über die Lagen der Gleichgewichte



hinaus. Während die erste $13,6\%$ H_2S , die zweite $38,6\%$ entspricht, finden wir über der Mischung Antimon–Nickelsulfid eine solche von 92% . Das Nebeneinander der beiden Sulfide bedingt also eine starke Auflockerung des gebundenen Schwefels.

Diese neue Horizontale bricht ab, sobald von den insgesamt fünf Schwefelatomen drei in Schwefelwasserstoff überführt sind; daraus haben wir auf den folgenden Reduktionsverlauf zu schließen:

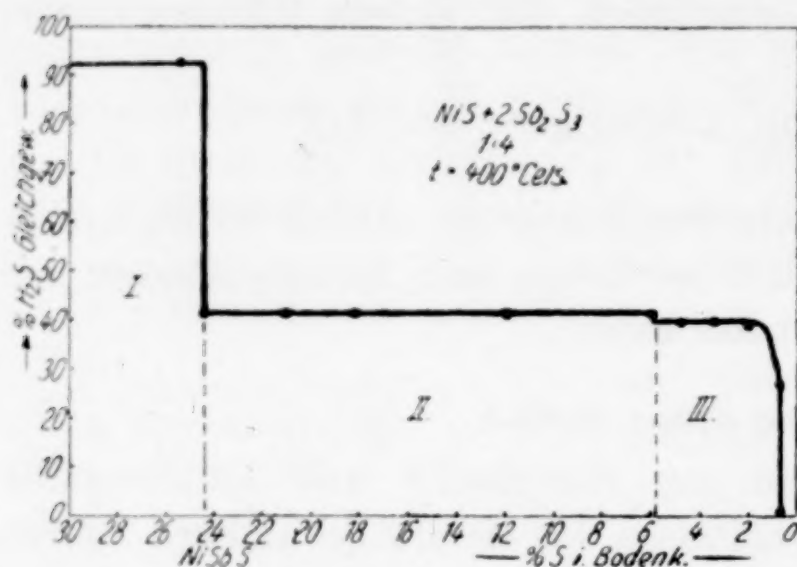


Abb. 3. Abbauisotherme 400°. Mischung: $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{NiS}$. Abszissen: Restschwefel (Gew.-%) in den Bodenphasen. Ordinaten: H_2S -Prozente der Gleichgewichts-atmosphäre

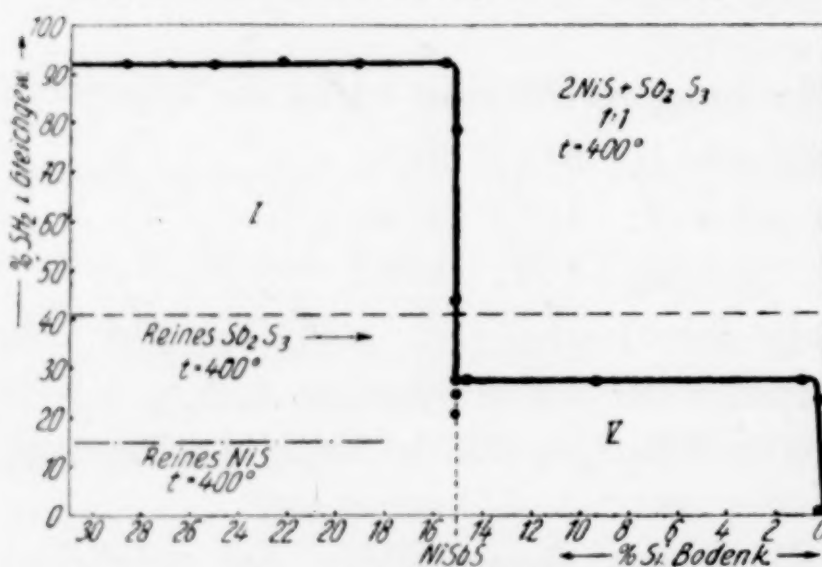
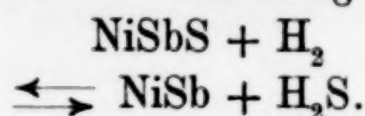


Abb. 4. Abbauisotherme 400°. Mischung: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{NiS}$. Abszissen: Restschwefel (Gew.-%) in den Bodenphasen. Ordinaten: H_2S -Prozente in Gasatmosphäre

Die vollständige Entschwefelung der Phase NiSbS vollzieht sich auf einer tiefer verlaufenden Horizontalen (27,6% H_2S) nach der Gleichung



Die Entschwefelung wird vollständig und es entsteht die Legierung NiSb , welcher man auch bei der thermischen Analyse von Nickel-Antimonschmelzen begegnet. Das durch die letzte Gleichung gekennzeichnete System kann als quasibinär mit den Komponenten NiSb und S angesehen werden.

Bei allen anderen Mischungsverhältnissen zeigen sich mehr als zwei Horizontalen. Bei kräftigem Antimonsulfürüberschuß (Abb. 3) muß man selbstverständlich auf die Gleichgewichtslage



stoßen (Gleichgewichtswerte 38,6% korr.). Sie schließt an die Horizontale mit 92% H_2S an. Während an dieser die Bodenphasen Sb_2S_3 , NiS und NiSbS beteiligt sind, koexistiert neben Sb_2S_3 und Antimon längs der Horizontale 38,6% die Phase NiSbS . Ein kleiner Sprung auf die etwas tiefer gelegene dritte Horizontale 37,4% H_2S zeigt das Einsetzen der Reaktion

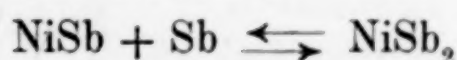


Bei der thermischen Analyse des Systems Ni–Sb hat K. Lossew¹⁾ das Auftreten einer Phase NiSb_2 nicht konstatieren können. Dagegen fand er Andeutungen für die Existenz einer Phase Ni_4Sb_5 und eines unmittelbar (um 1°) unter der eutektischen Temperatur (612°) der Schmelze NiSb –Sb gelegenen Umwandlungspunktes (611°), bei dem das Antimonid NiSb mit metallischem Antimon unter Bildung einer antimonreichen Verbindung reagiert. Da die Reaktionen zwischen festen Stoffen häufig langsam verlaufen, vermag auch die Umsetzung bei der Aufnahme der Abkühlungskurven der Temperatursenkung nicht immer zu folgen; infolgedessen können hinsichtlich der Zusammensetzung der Umlagerungsprodukte leicht Irrtümer entstehen. Für die Aufklärung solcher Umlagerungen ist unsere Methode der isothermen Reaktionen besser geeignet. Wir glauben daher, daß auch Lossew die Bildung des Antimonides NiSb_2 unter den Händen gehabt hat, aber infolge der Unvollständigkeit der Umsetzung zur Annahme einer antimonärmeren Verbindung Ni_4Sb_5 gelangt ist.

Bei der Isothermen für die Mischung $3\text{NiS} + 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ (Abb. 5) tritt zu den Horizontalen der Abb. 3 als weitere die bei $27,6\%$ H_2S gelegene hinzu. Wir kennen sie aus Abb. 4 als die Gleichgewichtslage des quasibinären Systems



Durch die sekundäre Reaktion



wird sie nicht beeinflusst und ebensowenig durch die Gegenwart des vorgebildeten Diantimonides.

Daß man bei Überschuß von Nickelsulfid dessen aus Abb. 1 bekannte Gleichgewichtslagen wieder treffen würde, war voraussehen. In Abb. 6, der Isotherme für die Mischung $8\text{NiS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$

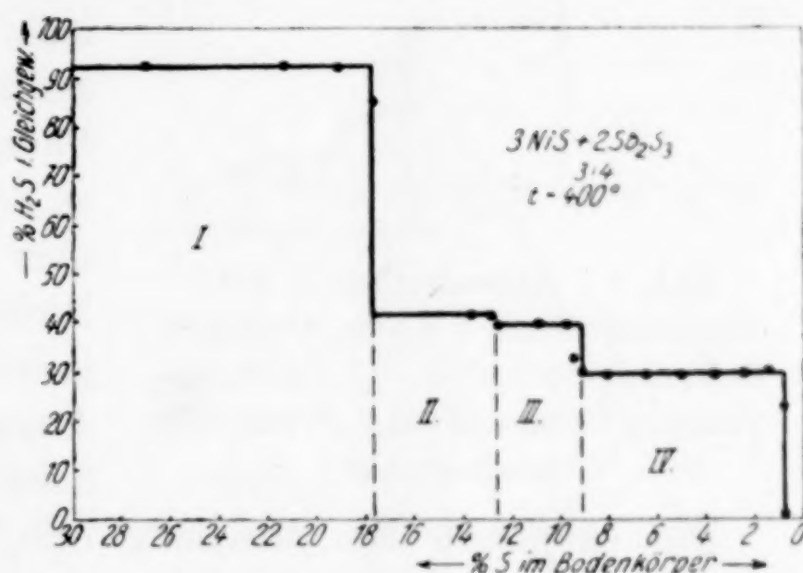


Abb. 5. Abbauisotherme 400° . Mischung: $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{NiS}$. Abszissen: Schwefelgehalt (Gew.-%) in den Bodenphasen. Ordinaten: H_2S -Prozente in Gasatmosphäre

¹⁾ K. LOSSEW, Z. anorg. allg. Chem. 49 (1905), 631.

sind sie deutlich erkennbar. Die gleichen Horizontalkombinationen finden sich in allen Isothermen der Mischungen mit dem Verhältnis $\text{Ni:Sb} > 1:1$ bzw. $\text{NiS:Sb}_2\text{S}_3 > 2:1$.

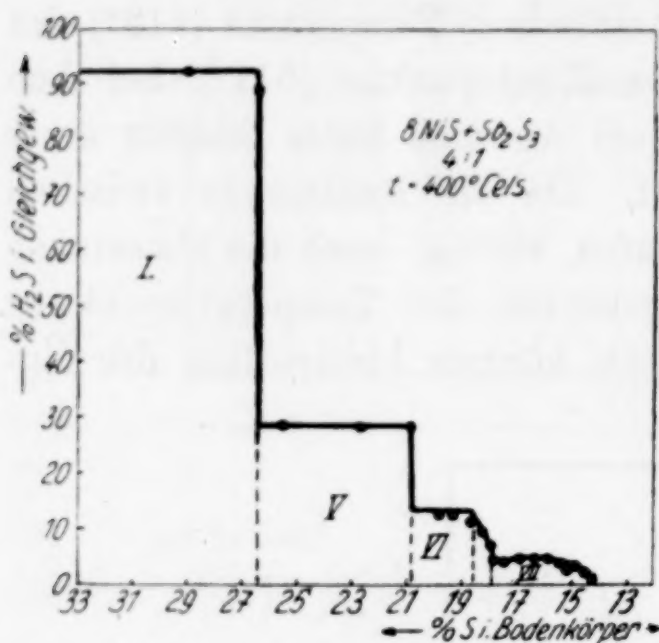


Abb. 6. Abbauisotherme 400°. Mischung: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 8\text{NiS}$. Abszissen: Schwefelgehalt (Gew.-%) der Bodenphasen. Ordinaten: H_2S -Prozente in Gasatmosphäre

Die Isotherme der Mischung $8\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{NiS}$ (Abb. 7) endlich zeigt uns, wie das Verschwinden der Sb_2S_3 -Phase mit dem Übergang in ein Mischkristallgebiet verbunden ist. Die Mischkristalle

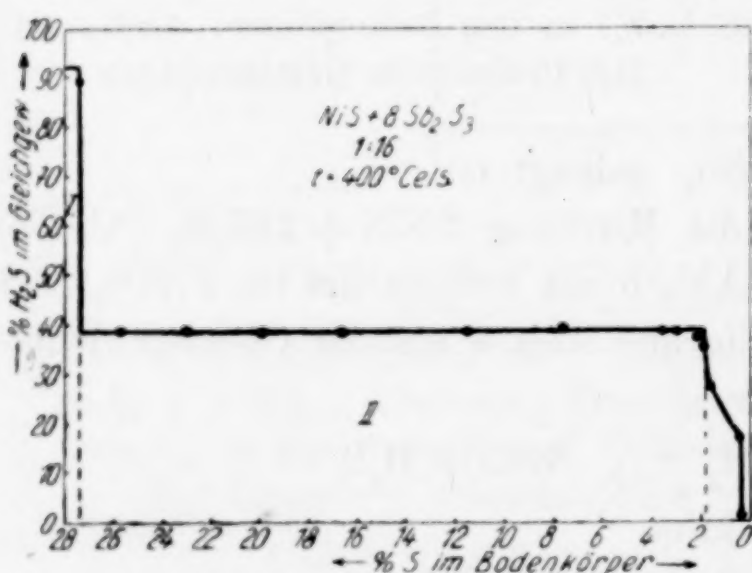


Abb. 7. Abbauisotherme 400°. Mischung: $8\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{NiS}$. Abszissen: Schwefelgehalt (Gew.-%) der Bodenphasen. Ordinaten: H_2S -Prozenten in Gasatmosphäre

In ihnen allen tritt aber noch die Horizontale mit 27,6% H_2S auf. Das quasibinäre System $\text{NiSbS} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NiSb} + \text{H}_2\text{S}$ wird also durch die Gegenwart von überschüssigem NiS nicht beeinflusst. Das kann auch gar nicht geschehen, da die Gleichgewichtsatmosphäre über den Phasen NiSbS und NiSb reicher an Schwefelwasserstoff ist als die über den Phasen NiS und Ni_6S_5 . Nickelsulfür (vgl. Abb. 1) kann ja erst reduziert werden, wenn die Atmosphäre weniger als 13,6% Schwefelwasserstoff enthält.

entstehen dabei durch Lösung von NiSbS in metallischem Antimon. Die Sättigungsgrenze liegt bei 11,6 Gew.-% NiSbS .

Aus den Einzelisothermen läßt sich dann die Gesamtisotherme aufbauen, die wir als Projektion in die Ebene eines gleichseitigen Dreiecks wiedergeben. Dieses Schaubild (Abb. 8) zeigt uns die einzelnen bei 400° in dem System Ni-Sb-S auftretenden heterogenen

Gleichgewichte mit drei Bodenphasen an. Sie sind durch römische Ziffern gekennzeichnet. Die folgende Tabelle gibt sie mit Phasen und charakteristischen Schwefelwasserstoffkonzentrationen wieder.

Temperatur	Ziffer	Bodenphasen	Gleichgewichtslage % H_2S
400°	I	Sb_2S_3 , NiS, NiSbS	92,00
	II	Sb_2S_3 , Sb, NiSbS	38,63
	III	(Sb, NiSbS), $NiSb_2$, NiSbS	37,40
	IV	$NiSb_2$, NiSb, NiSbS	27,60
	V	NiS, NiSb, NiSbS	27,60
	VI	NiS, Ni_3S_2 , NiSb	13,6
	VII	(Ni_3S_4), Ni_3S_2 , NiSb	4,6
	M	(Sb, NiSbS), $NiSb_2$	—

Mischkristallphasen sind in Klammern gesetzt; im Schaubilde sind die bivarianten Gleichgewichtsgebiete mit zwei Bodenphasen schraffiert.

Es ist gewiß von Interesse, daß mehrere der Phasen, welche uns bei unseren Untersuchungen begegneten, in der Natur als Mineralien auftreten. Außer dem Antimonglanz oder Grauspießglanz und

dem Nickelsulfid oder Millerit sind das die Verbindungen NiSbS und NiSb. Die erste findet sich im Siegenerlande und wird „Ullmannit“ genannt, während die zweite in der mineralogischen Literatur den Namen „Breithauptit“ trägt.

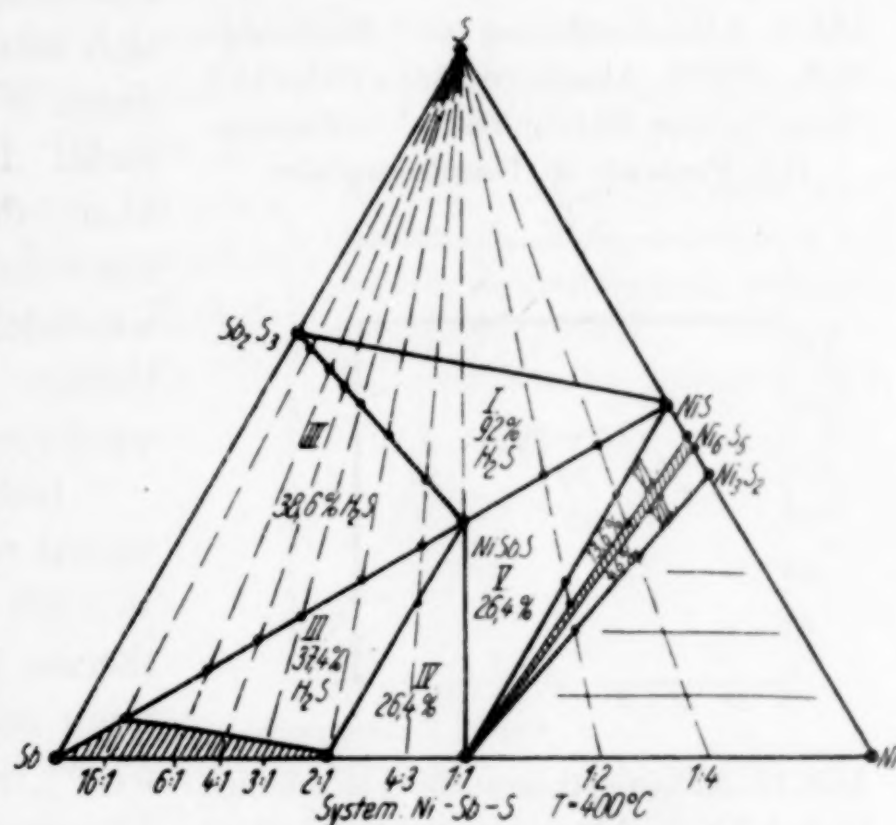


Abb. 8. Gesamtisotherme des Systems Sb-Ni-S für 400° in Dreieckskoordinatendarstellung

D. Das System Bi-Ni-S

Nach Feststellung der wahren Gleichgewichtslagen für die Systeme Ni-S und Bi-S gingen wir an die Aufnahme der Isothermen der $NiS + Bi_2S_3$ -Gemische. Folgende Verhältnisse wurden durchgemessen

$$Bi_2S_3 : NiS; \quad 4:1, \quad 3:2, \quad 1:1, \quad 1:2, \\ 1:3, \quad 1:4, \quad 1:8, \quad 1:16.$$

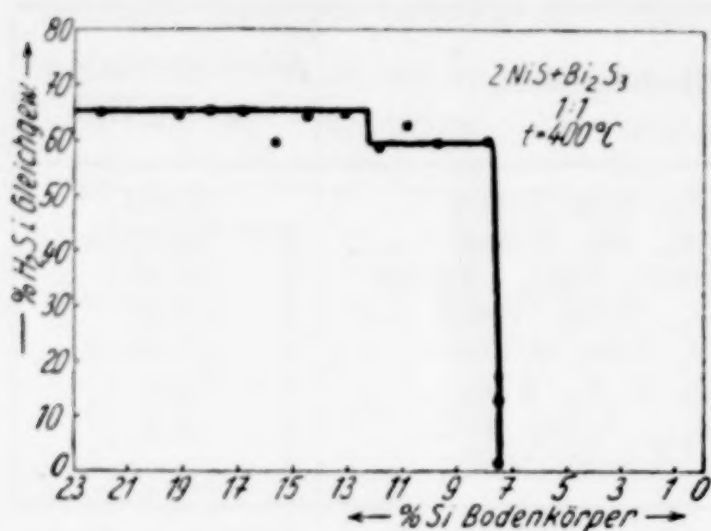


Abb. 9. Abbauiisotherme 400°. Mischung: $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 2\text{NiS}$. Abszissen: Schwefelgehalt (Gew.-%) der Bodenphasen. Ordinaten: H_2S -Prozente in Gasatmosphäre

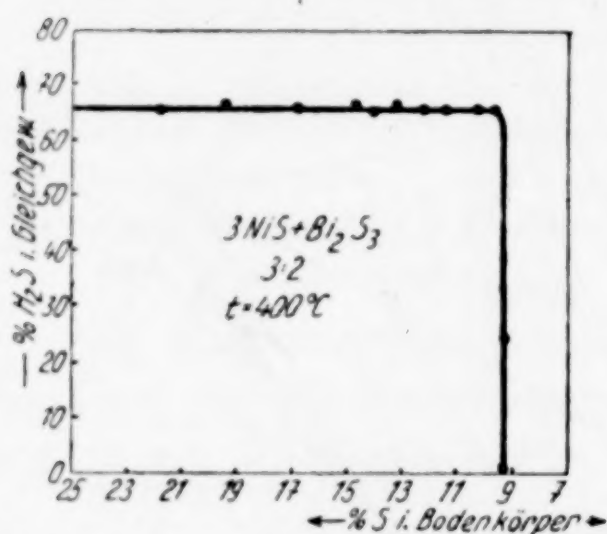


Abb. 10. Abbauiisotherme 400°. Mischung: $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{NiS}$. Abszissen: Schwefelgehalt (Gew.-%) der Bodenphasen. Ordinaten: H_2S -Prozente in Gasatmosphäre

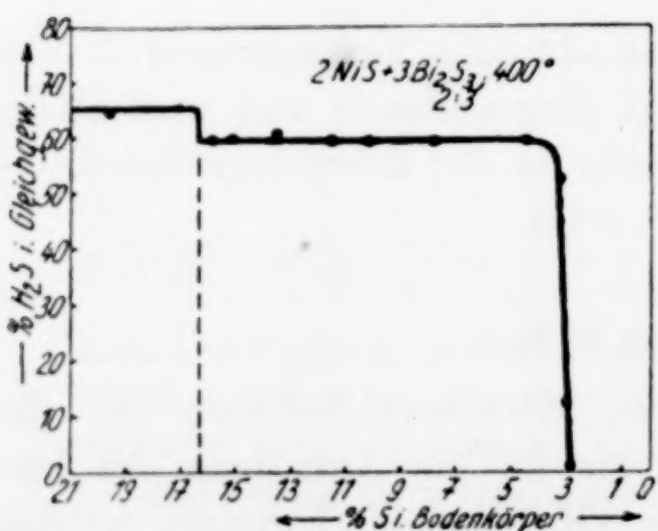


Abb. 11. Abbauiisotherme 400°. Mischung: $3\text{Bi}_2\text{S}_3 + 2\text{NiS}$. Abszissen: Schwefelgehalt (Gew.-%) der Bodenphasen. Ordinaten: H_2S -Prozente in Gasatmosphäre

Die Beobachtungen wurden bei 400° durchgeführt. Ferner erwies es sich nötig, für die Mischungen $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 2\text{NiS}$ und $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 8\text{NiS}$ den Abbau bei 450° zu wiederholen.

Die große Auflockerung des Schwefels, welche wir bei Nickelsulfid–Antimonsulfidmischungen beobachteten, zeigt sich beim Ersatz des Antimon durch Wismutsulfid bei weitem nicht. Die stärkste Erhöhung über die Gleichgewichtslage des Wismutsulfides, welche anwesendes Nickelsulfid bewirkt, beträgt etwa 5% Schwefelwasserstoff.

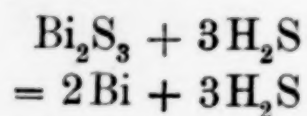
Geht man bei 400° zunächst von dem Gemisch $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 2\text{NiS}$ aus, so zeigt die Isotherme (Abb. 9) zwei Horizontalen mit den Lagen 63,6 und 57,6% Schwefelwasserstoff. Der Phasensprung liegt aber nicht, wie man etwa erwarten könnte, beim Übergang zu einer Phase NiBiS , sondern merkwürdigerweise bei dem zu einer bisher unbekannten Verbindung $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$. Diese tritt uns bei allen 400°-Isothermen wieder entgegen und nimmt in dem System Ni–Bi–S eine ähnliche wichtige Stellung ein, wie die Phase NiSbS im System Ni–Sb–S.

Die Reproduzierbarkeit dieses Ergebnisses wurde zunächst an der Mischung $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{NiS}$

geprüft (Abb. 10). Die Isotherme zeigt uns eine Horizontale (63,3% H_2S), welche bis zur Einstellung der Bodenkörperzusammensetzung $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ verfolgt werden kann. Dann bricht sie ab. Das Reaktionsprodukt kann trotz seines noch beträchtlichen Schwefelgehaltes von 9,3% durch Wasserstoff nicht mehr entschwefelt werden.

Es hat nun keinen Zweck, die sämtlichen aufgenommenen Isothermen hier wiederzugeben; es genügt vollkommen, wenn wir eine Auswahl treffen und uns darauf beschränken, außer den Abb. 9 und 10, die Ergebnisse unserer Messungen für eine Mischung mit großem Wismutsulfid- und eine andere mit großem Nickelsulfidüberschuß (Abb. 11 und 12) mitzuteilen, und zwar für $3 \text{ Bi}_2\text{S}_3 + 2 \text{ NiS}$ und $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 8 \text{ NiS}$ (letztere bei 450° aufgenommen).

Die erste (Abb. 11) zeigt einen Phasensprung von Lage 63,6% H_2S auf die Lage 57,6%, welche dem System



eignet.

Bei dem zweiten treten uns außer der hohen Anfangslage (63,3%) die charakteristischen beiden niederen Horizontalen des Nickelsulfides entgegen.

Die Gesamtisotherme gibt Abb. 13 wieder. Aus ihr entnehmen wir, daß die Zahl der heterogenen Gleichgewichte wesentlich kleiner ist als bei dem entsprechenden Antimonsystem (Abb. 8). Aus dem Bilde ist alles Wissenswerte abzulesen.

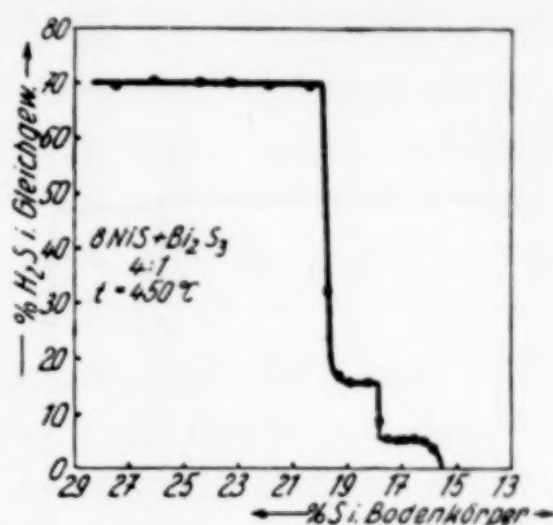


Abb. 12. Abbauiisotherme 450°. Mischung: $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 8 \text{NiS}$. Abszissen: Schwefelgehalt (Gew.-%) der Bodenphasen. Ordinaten: H_2S -Prozente in Gasatmosphäre

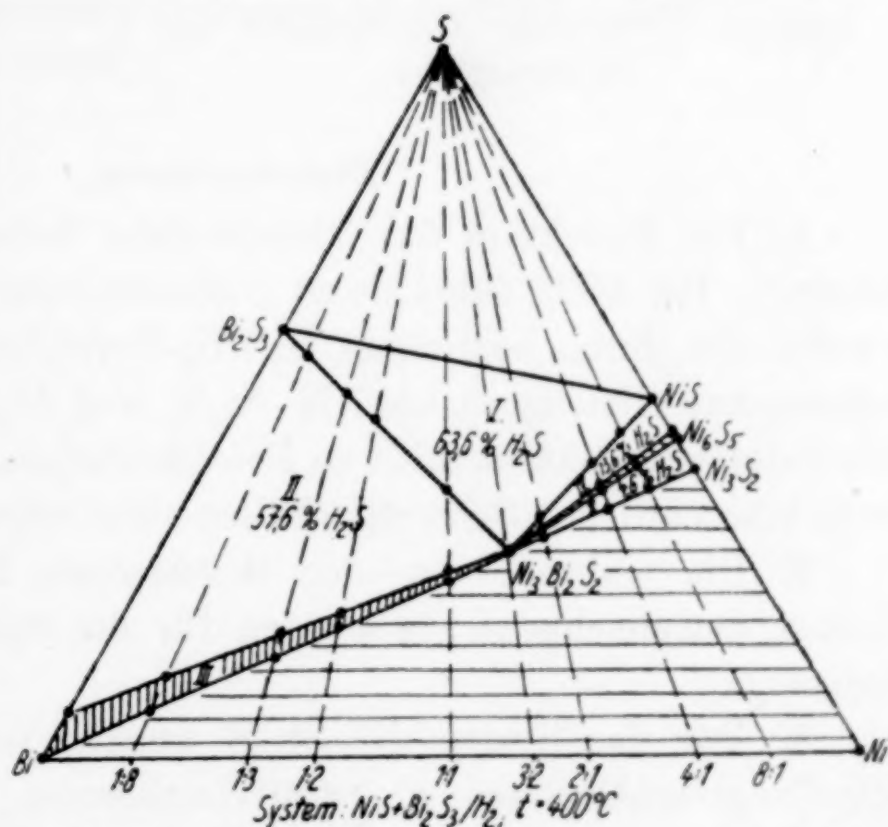


Abb. 13. Gesamtisotherme des Systems Bi-Ni-S für 400° in Dreieckskoordinatendarstellung

Bei 450° zeigt die Isotherme der Mischung $2\text{NiS} + \text{Bi}_2\text{S}_3$ Andeutungen dafür (Abb. 14), daß unter Umständen durch Reduktion mit Wasserstoff auch die Phase NiBiS in die Erscheinung treten kann, offenbar nur metastabil. Auch in Isotherme Abb. 9 des gleichen

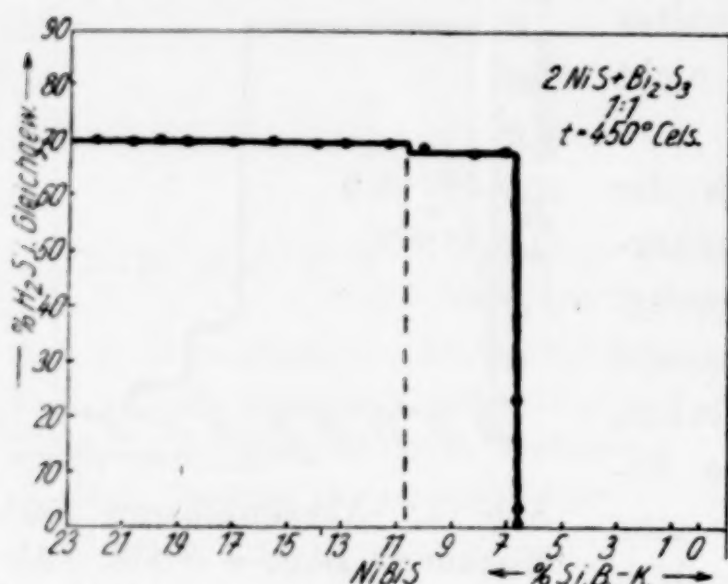


Abb. 14. Abbaui Isotherme 450°. Mischung: $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 2\text{NiS}$. Abszissen: Schwefelgehalt (Gew.-%) der Bodenphasen. Ordinaten: H_2S -Prozente in Gasatmosphäre

Systems bei 400° C zeigt sich eine Abweichung nach oben bei etwa 11% Schwefel des Bodenkörpers, welche durch metastabiles Auftreten von NiBiS verursacht sein könnte.

In der Natur findet sich weder die Verbindung $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$, noch das NiBiS , wohl aber gibt es ein Mineral, den „Kallilith“, welcher als ein Ullmannit mit starker isomorpher Beimengung von NiBiS aufgefaßt werden muß.

Zusammenfassung

1. Die Reduktion des Nickelsulfides durch Wasserstoff ist umkehrbar. Bei 600° führt sie zu γ -Mischkristallen. Bei 400 und 500° wurden die durch bestimmte $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ -Verhältnisse gekennzeichneten heterogenen Gleichgewichte $\text{NiS}-\text{Ni}_6\text{S}_5$ und $\text{Ni}_6\text{S}_{4,9}-\text{Ni}_3\text{S}_2$ beobachtet. Die weitere Reduktion führt zu Mischkristallen, welche sich schließlich trotz beträchtlichen Schwefelgehaltes nicht weiter entschwefeln lassen.

2. Die wahren, von der thermischen Entmischung unbeeinflussten, Gasgleichgewichte wurden für die Systeme $\text{Sb}-\text{S}$ und $\text{Bi}-\text{S}$ festgelegt.

3. Für das System $\text{Ni}-\text{Sb}-\text{S}$ wurden von neun verschiedenen Mischungsverhältnissen die 400°-Isothermen aufgenommen, welche zu einem Gesamtschaubild vereinigt wurden. An den verschiedenen univarianten Gleichgewichten mit drei Bodenphasen waren außer den Phasen der Randsysteme $\text{Sb}-\text{S}$ und NiS vor allem die Phase NiSbS , als Mineral Ullmannit genannt, und weiter die Antimonide NiSb (Breithauptit) und NiSb_2 beteiligt.

Bemerkenswert ist die starke Auflockerung des Schwefels bei der Zusammengabe von NiS und Sb_2S_3 , welche die starke Tendenz zur Bildung der Phase NiSbS kennzeichnet.

Auch die Reduktion des NiSbS zu NiSb erwies sich als reversibel.

4. In ähnlicher Weise wurde für das System Ni-Bi-S durch Aufnahme von acht Einzelisothermen das Gesamtschaubild ermittelt. Die Zahl der univarianten Gleichgewichte ist hier wesentlich kleiner als beim vorigen System. Als wesentliche Phase trat uns die Verbindung $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ entgegen, welche in der Natur nicht vorkommt. Sie ist nicht reduzierbar.

Die Auflockerung des Schwefels durch NiS im Bi_2S_3 ist, verglichen mit der im Sb_2S_3 , gering, aber meßbar.

Es sind Andeutungen dafür vorhanden, daß die Phase NiBiS metastabil in die Erscheinung treten kann; sie dürfte mit dem Ullmannit isomorph sein. In der Natur kommt das Mineral Kallilith vor, welches als stark wismuthaltiger Ullmannit angesehen werden kann.

Marburg a. d. Lahn, Staatliches Forschungsinstitut für Metallchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1939.

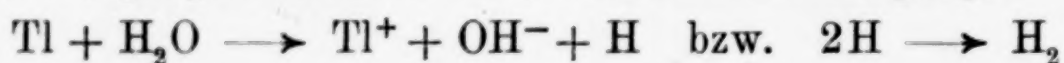
Mechanismus der Korrosion des Thalliums

VON EUGEN PLANK UND ANTON URMÁNCZY

Mit einer Abbildung im Text

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir über Messungen der Korrosion von Thalliummetall in wäßrigen Säurelösungen berichtet, die Übereinstimmung ergaben mit einer von URMÁNCZY²⁾ aufgestellten Theorie.

Das Ergebnis dieser Untersuchung war der Nachweis, daß sich sowohl ältere Messungen von CENTNERSZWER wie neuere von uns selbst vollständig auf Grund einer von URMÁNCZY entwickelten Theorie darstellen lassen, nach welcher die Korrosionsgeschwindigkeit im Sinne der NERNST-BRUNNER'schen Diffusionstheorie nur durch die Diffusionsvorgänge bestimmt wird, während die Vorgänge



an der Grenzfläche Metall-Lösung sehr schnell verlaufen. Die Theorie verlangt in Übereinstimmung mit dem Versuch, daß mit steigender Säurekonzentration die Lösungsgeschwindigkeit zunächst steigt, bis schließlich in der Lösung in der Nähe der Oberfläche die Sättigungskonzentration des betr. Thalliumsalzes erreicht wird; es bildet sich dann an der Metalloberfläche eine Thallosalzkruste, und damit entspricht die Korrosionsgeschwindigkeit der Lösungsgeschwindigkeit des Thallosalzes, die abnimmt, wenn die Säurekonzentration noch weiterhin wächst.

Wendet man die für die Anfangslösegeschwindigkeit φ des Thalliums in Säurelösungen bewährte Gleichung

$$\varphi = \frac{dc}{dt} = \frac{D_{\text{TlOH}}}{\delta} \cdot \frac{F}{v} \cdot l \quad (1)$$

für die Auflösung des Thalliums in Wasser an, so erhält man vollkommen falsche Werte. Mit der Diffusionskonstanten³⁾ $D_{\text{TlOH}} = 0,00154 \text{ cm}^2 \cdot \text{Min.}^{-1}$, der Dicke der Diffusionsschicht $\delta = 0,07 \text{ cm}$, die wir auf Grund der Ergebnisse unserer früheren Arbeit für diese

¹⁾ E. PLANK u. A. URMÁNCZY, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938), 51.

²⁾ A. URMÁNCZY, Magyar Chem. Folyóirat **43** (1937), 156.

³⁾ Aus den Ionenbeweglichkeiten berechnet.

orientierende Betrachtung übernehmen, und der Löslichkeit $l = 1,75$ Mole TlOH pro Liter¹⁾ erhält man für eine Reaktionsfläche $F = 1 \text{ cm}^2$ und ein Volumen der Lösung $v = 300 \text{ cm}^3$ $dc/dt = 1,3 \cdot 10^{-4}$, während CENTNERSZWER²⁾ $dc/dt = 3,89 \cdot 10^{-8}$ gefunden hat. Der theoretisch berechnete Wert ist demnach etwa 3000 mal zu groß. Den Grund für diese Unstimmigkeit sieht URMÁNCZY³⁾ darin, daß aus elektrochemischen Gründen in der Grenzfläche Metall-Lösung zwar eine so große Tl^+ -Ionen-Konzentration erreicht werden kann, wie sie der geringen bis mäßigen Löslichkeit der früher betrachteten Salze entspricht, nicht aber der des leicht löslichen Thallohydroxyds. Ist die elektrochemisch mögliche Maximalkonzentration C_f , so wird die Gleichung (1) zur Gleichung (2)

$$\varphi = \frac{dc}{dt} = \frac{D_{\text{TlOH}}}{\delta} \cdot \frac{F}{v} \cdot C_f. \quad (2)$$

Das Potential⁴⁾ der Thalliumelektrode gegen eine wäßrige Thallosalzlösung der Konzentration C_f ist

$$\begin{aligned} E_{\text{Tl}} &= E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_f = -0,336 - 0,05915 (-\log C_f) \\ &= -0,336 - 0,05915 p_f. \end{aligned} \quad (3)$$

Da bei der Auflösung des Thalliums äquivalente Mengen Tl^+ - und OH^- -Ionen entstehen, gilt: $C_f = C_{\text{OH}}$ bzw. $p_f = p_{\text{OH}}$ bzw., da das Ionenprodukt des Wassers bei 25° $10^{-13,89}$ ist: $p_f = 13,89 - p_{\text{H}}$. Damit wird aus Gleichung (3)

$$E_{\text{Tl}} = -0,336 - 0,05915 \cdot (13,89 - p_{\text{H}}). \quad (4)$$

Nun kann man die Thalliumelektrode, bei deren Auflösung ja Wasserstoff entsteht, auch als Wasserstoffelektrode betrachten, wobei man sie in Anbetracht der geringen von ihr selbst entwickelten Wasserstoffmenge zur Herstellung definierter Verhältnisse am besten mit Wasserstoff von Atmosphärendruck umspült. Für eine solche Wasserstoffelektrode gilt — freilich nur unter der bei der Ähnlichkeit von Thallium und Blei vielleicht nicht ganz unbedenklichen Voraussetzung, daß die Überspannung vernachlässigt werden kann:

$$E_{\text{H}} = -0,5915 p_{\text{H}}. \quad (5)$$

Da nun eine Elektrode, die sowohl als Metall- wie auch als Wasserstoffelektrode wirkt, wegen der Koppelung der beiden Reaktionen —

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Tabellen I, S. 646.

²⁾ M. CENTNERSZWER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **37** (1931), 607.

³⁾ A. URMÁNCZY, Magyar Chem. Folyóirat **44** (1938), 26.

⁴⁾ R. KREMANN u. R. MÜLLER, Elektromotorische Kräfte, Ak. Verl. Ges., Leipzig 1930.

Metallionen gehen in Lösung und Wasserstoff wird entbunden — natürlich nur ein einziges Potential besitzen kann, gilt:

$$E_{\text{Ti}} = E_{\text{H}} \text{ bzw. } -0,336 - 0,05915 (13,89 - p_{\text{H}}) = -0,05915 p_{\text{H}} \quad (6)$$

Aus (6) folgt $p_{\text{H}} = 9,79$ und damit $p_{\text{OH}} = p_f = 4,10$; somit beträgt die Thalloionenkonzentration an der Grenzfläche $0,0000795 \text{ Mol}$; sie ist also sehr viel kleiner als der Löslichkeit des TIOH entspricht.

Wie schon betont wurde, ist bei dieser Berechnung die Überspannung nicht berücksichtigt; sie ist leider unbekannt. Unter Umständen kann sie die Ausbildung eines Potentialgleichgewichtes gänzlich verhindern und so die Korrosion noch weiter verzögern.

Neben diesem NERNST'schen Potential, das sich in ruhender Flüssigkeit ausbildet, ist bei größerer Rührgeschwindigkeit auch noch die verzögernde Wirkung des elektrokinetischen Potentials zu berücksichtigen.

Zusammenfassend ist somit zu sagen, daß bei der Auflösung von Thallium in Wasser die Korrosionsgeschwindigkeit in erster Linie durch elektrochemische Vorgänge bestimmt wird, nämlich das an der Grenzfläche Metall-Lösung vorhandene Wasserstoffpotential.

Versuchsanordnung und Methode

Die Versuche wurden bei 25°C durchgeführt. Die Darstellung des reinen Thalliums sowie die Apparatur beschrieben wir schon früher¹⁾. Zu den Versuchen wurde eine Thalliumscheibe mit 58 mm Durchmesser benutzt, welche nach dem in unserer früheren Arbeit beschriebenen Aktivierungsprozeß unter Wasser aufbewahrt wurde. Die aktivierte Thalliumscheibe hat eine kristalline Struktur, die auch ohne Vergrößerung sichtbar ist. Die gleichmäßig glänzende Oberfläche blieb während der gesamten Versuche unverändert.

In das in den Thermostaten gesenkte Reaktionsgefäß — 600 cm^3 großes Jenaer Becherglas — wurden 100 cm^3 vorgewärmtes destilliertes Wasser gefüllt. Die Thalliumscheibe wurde ins Wasser getaucht und sofort in Drehung gesetzt. Nach Verlauf von 60 Minuten wurde die Thalliumscheibe herausgehoben, 50 cm^3 der Lösung abgemessen und gegen Methylrot mit $0,02 \text{ n-Salzsäure}$ titriert.

Messungen in atmosphärischer Luft

Um den Einfluß der Rührintensität auf die Korrosionsgeschwindigkeit des Thalliums in Wasser zu bestimmen, wurden

¹⁾ E. PLANK u. A. URMÁNCZY, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938), 55. — Abbildung der Versuchsanordnung: A. URMÁNCZY, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 363.

die Versuche mit wechselnder Umdrehungszahl der Metallscheibe durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. In der dritten Spalte ist die Umdrehungszahl pro Minute, in der fünften die Thalliumhydroxydkonzentration der Lösung am Ende des Versuches angegeben.

Tabelle 1

Nr. des Versuches	Zeit in Minuten	N	V cm ³	TlOH mol. Konz.	Gasphase
2	60	39	100	0,00119	Luft
5	60	158	100	0,00224	
3	60	270	100	0,00297	
4	60	443	100	0,00430	

Die Zahlen zeigen, daß sich die Korrosionsgeschwindigkeit φ nahezu linear mit der Umdrehungszahl (N) der Metallscheibe (Abb. 1) ändert. Dies bedeutet eine wesentliche Verschiedenheit gegenüber dem Verhalten des Thalliums in Säurelösungen; für diese gilt nach unserer früheren Untersuchung¹⁾:

$$\varphi = A + B\sqrt{N} + C\sqrt[3]{N},$$

d. h. eine Kurve, welche sich stark zur N-Achse neigt. Diesen Unterschied kann man folgendermaßen deuten: Bei Reaktionen, deren Geschwindigkeit durch die Dicke der Diffusionsschicht bzw. die Geschwindigkeit der Diffusion bestimmt wird, steigt die Geschwindigkeit, wenn störende Einflüsse ausgeschlossen sind, mit zunehmender Umdrehungszahl entlang einer zur N-Achse geneigten Kurve (Abb. 1 gestrichelte Kurve). Dies wurde bei verschiedenen Reaktionen bestätigt²⁾. Wenn bei

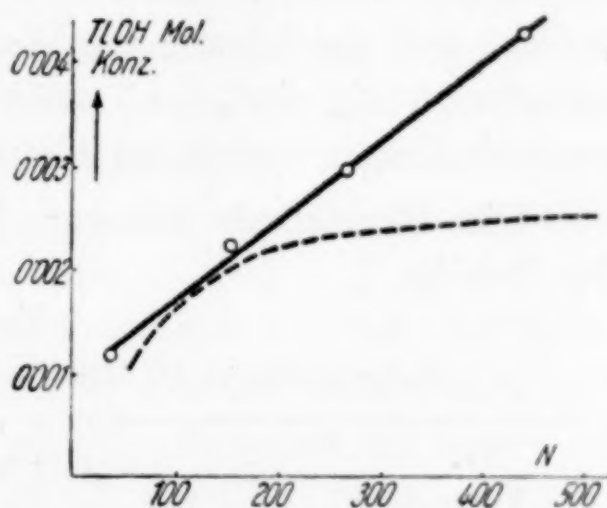


Abb. 1. Änderung der Korrosionsgeschwindigkeit des Thalliums in Wasser, welches mit Luft in Gleichgewicht ist, mit der Umdrehungszahl der Thalliumscheibe

¹⁾ E. PLANK u. A. URMÁNCZY, l. c.

²⁾ A. URMÁNCZY, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 183; A. URMÁNCZY, Magyar Chem. Folyóirat **43** (1937), 156; Á. v. KISS u. A. URMÁNCZY, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 40; E. PLANK u. A. URMÁNCZY, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938), 51; A. URMÁNCZY, Acta chem. mineral. physic. Univ. Szeged **4** (1935), 239; A. URMÁNCZY, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 363.

der Korrosion des Thalliums in Wasser die Wirkung des Rührens ein anderes Bild ergibt, so zeigt das, daß es sich hier nicht um einen reinen Diffusionsvorgang handelt.

Vielmehr verläuft hier an der Metallgrenzfläche ein elektrochemischer Vorgang, der von dem Wasserstoffpotential an der Thalliumoberfläche bestimmt wird. Die Größe dieses Wasserstoffpotentials wird von der Luft bzw. Sauerstoff stark beeinflusst. Wird die Umdrehungszahl der Thalliumscheibe erhöht, so wird der am Metall entbundene Wasserstoff schneller entfernt, gleichzeitig aber auch das Eindringen der Luft in die Lösung erleichtert. Beide Einflüsse wirken der Ausbildung des Wasserstoffpotentials entgegen und beschleunigen somit die Korrosion.

Versuche in Gegenwart von Wasserstoff

Die Messungen wurden unter gleichen Verhältnissen wie früher durchgeführt, mit dem Unterschiede, daß in das Wasser Wasserstoff eingeleitet wurde¹⁾. Dadurch wurde das Eindringen der Luft verhindert und die Lösung mit Wasserstoff gesättigt. Wenn unsere Annahmen richtig sind, muß unter diesen Verhältnissen die Korrosionsgeschwindigkeit bedeutend kleiner sein als ohne Wasserstoff.

Die Richtigkeit unserer Annahme bestätigen die Ergebnisse der Tabelle 2.

Tabelle 2

Versuchsdauer 60 Minuten, Volumen der Lösung 100 cm³

Nr. des Versuches	N	Mole TlOH	Gasphase	$\frac{\text{Mole TlOH}}{\text{Mole TlOH}_{(H_2)}}$
2	39	0,00119	Luft	1,4
9	38	0,00086	Wasserstoff	
5	158	0,00224	Luft	1,8
6	150	0,00126	Wasserstoff	
4	443	0,00430	Luft	3,8
10	432	0,00114	Wasserstoff	

Bei einer Umdrehungszahl $N = 39$ der Metallscheibe ist die Lösungsgeschwindigkeit des Thalliums in einer mit atmosphärischer

¹⁾ Bei diesen Versuchen achteten wir darauf, daß die Gasblasen nicht unter die Thalliumscheibe gelangen, sondern seitlich an der Gefäßwand aus der Flüssigkeit entweichen. Unter die Scheibe gelangende Gasblasen würden auf der Metallfläche weitergleiten, die Diffusionsschicht durchmischen und somit den Vorgang stören. Vgl. dazu: A. URMÁNCZY, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 363.

Luft im Gleichgewicht gehaltenen Lösung um 40% größer als beim Durchleiten von Wasserstoff. Die Beschleunigung durch den Luftsauerstoff beträgt bei $N = 158$ schon 80%, bei $N = 443$ sogar rund 380%. Die Versuchsergebnisse weisen also ganz klar darauf hin, daß bei den Versuchen in Luft (Tabelle 1, Abb. 1) der entstandene Wasserstoff durch das Rühren aus der Umgebung der Metalloberfläche rascher entfernt wird, während gleichzeitig Luft (Sauerstoff) zum Metall gelangt. Daraus folgt selbstverständlich, wie das auch die Daten der Tabelle 2 beweisen, daß diese störenden Einflüsse immer mehr hervortreten, je größer die Umdrehungszahl der Thalliumscheibe ist.

Die in der Tabelle 2 mitgeteilten Ergebnisse der Versuche 9, 6 und 10 zeigen ferner, daß der Einfluß des Rührens beim Belüften mit Wasserstoff nur gering ist. Dies ist ein neuer Beweis dafür, daß die Diffusion bei der Korrosion des Thalliums in Wasser keine wesentliche Rolle spielt.

Das gleiche ergab sich aus dem in der Tabelle nicht mitgeteilten 8. Versuch, der vom 6. Versuch nur insofern abwich, als die Versuchsdauer nicht 60, sondern 120 Minuten betrug. Die Thallohydroxydkonzentration wurde nach 120 Minuten zu 0,00250 Mol gefunden, es wurde also genau die doppelte Menge Thallium gelöst als in den 60 Minuten des Versuches 6.

Was für Folgerungen ergeben sich hieraus auf den Mechanismus der Korrosion des Thalliums? Würde sich das elektrochemische Gleichgewicht auf der Metallfläche schnell einstellen, so bliebe die Konzentration des Thallohydroxyds (c_f) an der Metallfläche während der Reaktion konstant. In diesem Falle würde die Geschwindigkeit der Korrosion dadurch bestimmt sein, wie schnell das Thallohydroxyd in die Lösung hinein diffundiert. Somit wäre die Korrosion am Anfange der Reaktion am schnellsten, sie würde dann stetig abnehmen und Null werden, sobald die Thallohydroxydkonzentration der Lösung den Wert c_f erreicht. Die Versuche 6 und 8 beweisen aber, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in der zweiten Stunde dieselbe ist wie in der ersten. Dies bedeutet aber, daß die Korrosion des Thalliums in Wasser kein reiner Diffusionsvorgang ist; seine Geschwindigkeit wird in erster Linie nicht durch die Diffusionsgeschwindigkeit, sondern durch die an der Metallfläche verlaufenden elektrochemischen Vorgänge bestimmt.

Diese Feststellung ist im Einklange damit, daß bei den in Wasserstoffatmosphäre durchgeführten Versuchen die Rührgeschwin-

digkeit kaum einen Einfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit des Thalliums in Wasser hat.

Wir werden diese Frage weiter verfolgen.

Versuche in Gegenwart von Sauerstoff

Nach dem Dargelegten war zu erwarten, daß die Korrosionsgeschwindigkeit des Thalliums bedeutend zunimmt, wenn Sauerstoff eingeleitet wird. Wir bestimmten daher die Korrosion des Thalliums bei einer Umdrehungszahl der Scheibe $N = 145$, wenn in die Lösung Sauerstoff eingeleitet wurde. Das Ergebnis dieses, so durchgeführten Versuches ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Versuchsdauer 60 Minuten. Volumen der Lösung 100 cm³

Versuchsnummer	N	Mole TlOH	Gasphase	$\frac{\text{Mole TlOH}}{\text{Mole TlOH}_{(H_2)}}$
6	150	0,00126	Wasserstoff	1,0
5	158	0,00224	Luft	1,8
7	145	0,01534	Sauerstoff	12,2

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Korrosionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Sauerstoff um 1220% größer ist als in Wasserstoffatmosphäre. Dies ist ein neuer Beweis dafür, daß die Geschwindigkeit der Korrosion des Thalliums in Wasser durch das elektrische Potential bestimmt wird, das zwischen der Lösung und dem als Wasserstoffelektrode dienenden Thallium entsteht.

Vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der SZÉCHÉNYI-Gesellschaft ausgeführt, der wir auch an dieser Stelle für die Hilfe unseren Dank aussprechen.

Budapest, Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1939.

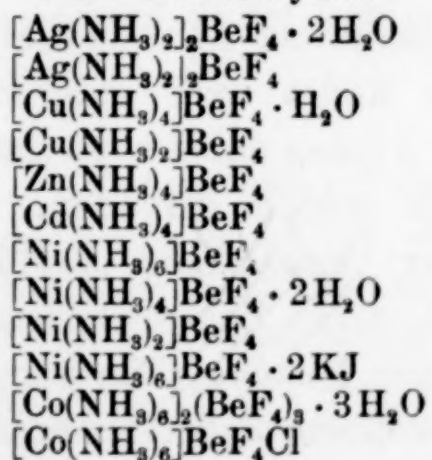
Fluoberyllate und ihre Analogie mit Sulfaten. VI.

Die Fluoberyllate von Metallamminkomplexen

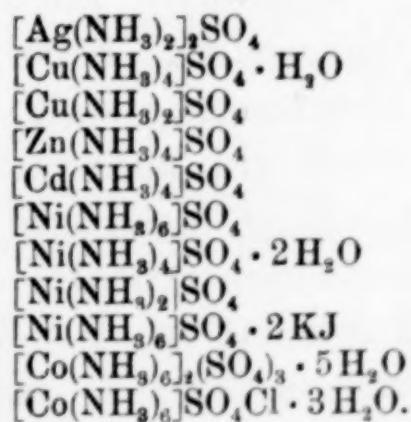
VON NIRMALENDUNATH RÂY¹⁾

Die Ähnlichkeit des Fluoberyllat-Ions mit dem Sulfat-Ion konnte bereits verschiedentlich gezeigt werden. In früheren Abhandlungen²⁾ wurden mehrere einfache und komplexe Fluoberyllate beschrieben, die mit den entsprechenden einfachen und komplexen Sulfaten isomorph sind. Um die Ausdehnung dieser Analogien näher beurteilen zu können, erschien es wünschenswert, als nächstes die Darstellung einiger Komplexverbindungen des Fluoberyllat-Radikales zu versuchen und diese Stoffe mit den entsprechenden Sulfatverbindungen zu vergleichen. Es ist bekannt, daß viele einfache Sulfate sich mit einer wechselnden Anzahl von Ammoniakmolekülen verbinden, wobei die als Amminosulfate bekannten Verbindungen entstehen. Man kann deshalb erwarten, daß die Fluoberyllate diesen analoge Ammine bilden. In der Tat konnte diese Vermutung durch die Herstellung der Amminofluoberyllate des Kupfers, Silbers, Zinks, Kadmiums, Nickels und Kobalts (Co^{III}) bestätigt werden, worüber im folgenden berichtet wird. Diese Verbindungen sind in der Zusammensetzung den entsprechenden Amminosulfaten analog, wie das der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen ist:

Amminofluoberyllate:



Amminosulfate:

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von FR. WEIBKE, Stuttgart.²⁾ N. RÂY, Z. anorg. allg. Chem. **201** (1931), 289; **205** (1932), 257; **206** (1932), 209; **227** (1936), 32, 103.

Die Eigenschaften der Amminofluoberyllate sind denen der Amminosulfate analog. Mit Ausnahme der Kobaltverbindungen haben alle diese Stoffe die Neigung, das Ammoniak leicht abzugeben, besonders wenn sie feuchter Luft ausgesetzt werden. Auch beim Erhitzen verlieren sie Ammoniak. Werden die festen Salze mit Wasser behandelt, so erhält man wegen der Bildung unlöslicher Fluoride und Hydroxyde keine klaren Lösungen.

Der einzige Unterschied, der gelegentlich in der Zusammensetzung der oben genannten Fluoberyllate und ihrer entsprechenden Sulfate beobachtet wird, bezieht sich auf die Anzahl der Kristallwassermoleküle. Von den Tetramminsulfaten des Zinks und Kadmioms sind mehrere Hydrate bekannt, während das Tetramminfluoberyllat dieser beiden Metalle sich bisher nur im wasserfreien Zustande gewinnen ließ. Hexamminkobaltfluoberyllat wurde als Trihydrat dargestellt, während das entsprechende Sulfat ein Pentahydrat ist. Das Chlorofluoberyllat des Hexamminkobalti-Ions entspricht dem Chlorosulfat¹⁾ mit der Einschränkung, daß die letztere Verbindung als Trihydrat, die erstere dagegen wasserfrei entsteht. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot 2\text{KJ}$, das von POMA²⁾ dargestellt wurde, ist nur wenig löslich in Wasser und beständiger als irgendein anderes Amminosulfat des Nickels. Das entsprechende Fluoberyllat $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{BeF}_4 \cdot 2\text{KJ}$ ist gleichfalls nur wenig in Wasser löslich und ziemlich beständig.

Experimentelles

Wasserfreie einfache Sulfate liefern bei der Behandlung mit gasförmigem Ammoniak Hexammine und manchmal Pentammine, durch Erhitzen können aus diesen die niederen Ammine erhalten werden. Die einfachen Fluoberyllate des Kupfers, Zinks, Kadmioms und Nickels wurden als Hydrate gewonnen und es ist ziemlich schwierig, vollkommen reine und wasserfreie Fluoberyllate dieser Metalle darzustellen. Beim Erhitzen findet zwar eine fast vollständige Entwässerung statt, indessen werden dabei auch gleichzeitig Spuren Flußsäure abgegeben³⁾. Nun wurde gefunden, daß bei der Behandlung derartiger unreiner wasserfreier Verbindungen mit Ammoniakgas Produkte entstehen, deren Zusammensetzung ungenügend definiert ist. Die Ammine der Fluoberyllate wurden deshalb in reinem Zustande dadurch gewonnen, daß Ammoniak durch

¹⁾ ROGOJSKI, Ann. chim. Phys. [3] **41** (1854), 453.

²⁾ G. POMA, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [5] **19** (1910), 223.

³⁾ N. RÂY, l. c.

die gut gekühlten konzentrierten Lösungen der einfachen Salze geleitet wurde. Diese Methode läßt sich auch zur Bereitung der Amminosulfate anwenden. Wegen der Dissoziation des Fluoberyllations sind in der Lösung stets Beryllium-Ionen zugegen und es wird deshalb durch Ammoniak aus der Lösung Berylliumhydroxyd ausgefällt. Dieses Hydroxyd löst sich indessen beim Aufbewahren der ammoniakalischen Lösung im Exsikkator über Natriumhydroxyd oder Kalk wieder auf. Die Amminofluoberyllate des Kupfers, Zinks, Kadmiums und Nickels konnten bequemer durch Behandlung der Hydroxyde dieser Metalle mit Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumfluoberyllat erhalten werden.

Bekanntlich werden beim Einleiten von Ammoniakgas in Lösungen der Sulfate des Silbers, Kupfers, Zinks, Kadmiums und Nickels Tetrammine gebildet, während Nickel in Lösung auch ein Hexammin zu liefern vermag¹⁾. Mit Fluoberyllaten entstehen unter gleichen Bedingungen ebenfalls Tetrammine, und Nickel bildet sowohl ein Tetrammin als auch ein Hexammin. Durch Erhitzen von Tetrammincuprifluoberyllat und Hexamminnickelfluoberyllat konnten die Diammine dieser Fluoberyllate erhalten werden.

Tetrammin-Silber-fluoberyllat-Dihydrat

Eine Lösung von Silberfluoberyllat wurde durch Auflösung von Silberkarbonat und Berylliumoxyd in Flußsäure in möglichst geringem Überschuß bereitet. Die Lösung wurde bis zur Sirupkonsistenz eingeengt, in einer Eiskochsalzmischung gekühlt und Ammoniakgas eingeleitet. Nach wenigen Minuten wurde die Lösung trübe und es schieden sich feine farblose Nadelchen gemischt mit wenig gelatinösem Berylliumhydroxyd ab. Dieser erste Niederschlag wurde rasch abfiltriert und die Mutterlauge in genau der gleichen Weise nochmals mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Die zweite Kristallfällung war frei von Berylliumhydroxyd, sie wurde abfiltriert und nacheinander mit Alkohol und Äther, die beide mit Ammoniak gesättigt waren, gewaschen und dann schnell an der Luft getrocknet.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{BeF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ber.	Ag 53,28%	NH_3 16,82%
	Gef.	„ 53,32%	„ 16,16%

Wasserfreies Tetrammin-Silber-fluoberyllat

Beim Aufbewahren des oben beschriebenen Dihydrats im Exsikkator über festem Natriumhydroxyd trat Gewichtsverlust ein, die Trocknung wurde bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{BeF}_4$	Ber.	Ag 58,48%	Be 2,41%	NH_3 18,46%
	Gef.	„ 58,08%	„ 2,52%	„ 18,46%

Durch Lichteinwirkung färbt sich das Präparat langsam schwarz. Es gibt sowohl an feuchter Luft als auch beim Erhitzen Ammoniak ab.

¹⁾ F. EPHRAIM, Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926), 1219.

Tetrammin-Cupri-fluoberyllat-Monohydrat

Eine abgewogene Menge kristallisierten Kupfersulfats wurde in viel Wasser gelöst, dann wurde eine verdünnte Lösung von Natriumhydroxyd in geringem Überschuß kalt hinzugefügt. Dabei wurde besonders darauf geachtet, daß ein grünlich-blauer Niederschlag entstand und die Bildung von schwarzem wasserhaltigem Oxyd verhindert wurde, da dieses häufig erhaltene Produkt für die Umsetzung unbrauchbar war. Der blaugrüne Niederschlag wurde wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen bis er frei von Alkali und von Sulfat war. Das Hydroxyd wurde dann unter geringem Unterdruck filtriert und die noch feuchte Substanz zu einer äquimolekularen Menge Ammoniumfluoberyllat gegeben. Zu der Mischung wurde dann konzentrierte Ammoniaklösung in kleinen Portionen hinzugefügt bis das gesamte Kupferhydroxyd unter Bildung einer tiefblauen Lösung gelöst war. Die Lösung wurde dann in einem Eis-Kochsalzgemisch gekühlt und ein langsamer Ammoniakgas-Strom hindurchgeleitet. Wenn die Lösung mit Ammoniak gesättigt war, wurde sie rasch filtriert. Auf dem Filter verblieb dann eine geringe Menge tiefblauer nadeliger Kristalle vermisch mit wenig Berylliumhydroxyd. Das Filtrat bewahrte man in einem Exsikkator über Kalk, nach eintägigem Stehen hatte sich eine weitere Menge tiefblauer Nadeln abgesetzt, die nun frei von Berylliumhydroxyd waren. Sie wurde abfiltriert, mit wenig konzentriertem Ammoniak gewaschen, zwischen einigen Lagen Filtrierpapier abgepreßt und schließlich über Kalk im Exsikkator getrocknet.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{BeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ber.	Be 3,84%	Cu 27,08%	NH_3 29,02%
	Gef.	„ 3,90%	„ 27,14%	„ 29,03%

Im Exsikkator über Natriumhydroxyd trat bei weiterem Trocknen der feingepulverten Substanz kein Wasserverlust mehr ein, über konzentrierter Schwefelsäure wird weder Wasser noch Ammoniak abgegeben. An der Luft wird indessen leicht Ammoniak abgespalten und es bleibt ein hellblaues Pulver zurück.

Diammin-Cupri-fluoberyllat

Wird das feingepulverte Monohydrat des Tetrammin-Cupri-fluoberyllats bei langsam steigender Temperatur erhitzt, so beobachtet man bei 102,5° C eine stürmische Gasentwicklung. • Dabei werden Wasser und Ammoniak abgegeben. Hält man das Präparat bis zur Gewichtskonstanz bei dieser Temperatur, so verbleibt ein hellblauer Rückstand.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{BeF}_4$	Ber.	NH_3 18,65%	Gef.	NH_3 18,58%
--	------	----------------------	------	----------------------

Beim weiteren Erhitzen gab das Diammin noch Ammoniak ab, möglicherweise unter Bildung eines Monammines; indessen konnte keine derartige Verbindung definierter chemischer Zusammensetzung erhalten werden. Wird das Diammin in ammoniakhaltiger Atmosphäre aufbewahrt, so wird das Tetrammin $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{BeF}_4$ unter Gasaufnahme gebildet.

Tetrammin-Zink-fluoberyllat

Eine gewogene Menge Zinkoxyd wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und aus der Lösung mittels verdünnter Natronlauge Zinkhydroxyd ausgefällt. Nach gründlichem Auswaschen des Niederschlages wurde die äquimolekulare Menge an Ammoniumfluoberyllat hinzugefügt und die Mischung

mit konzentrierter Ammoniaklösung behandelt. Nach zweitägigem Stehen im Exsikkator über Kalk war fast alles gelöst und nach einigen weiteren Tagen wurde die nun genügend eingeeengte Lösung filtriert. In das Filtrat wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz Ammoniakgas in langsamem Strome eingeleitet. Nach 15 Minuten schieden sich feine nadelförmige weiße Kristalle ab, die abfiltriert wurden. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther, die mit Ammoniakgas gesättigt waren, wurde im Exsikkator über Kalk in einer ammoniakhaltigen Atmosphäre getrocknet.

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{BeF}_4$	Ber.	Be 4,13%	Zn 29,91%	NH_3 31,17%
	Gef.	„ 4,07%	„ 29,77%	„ 30,90%

Die trockene Substanz verliert auch über Schwefelsäure im Exsikkator kein Ammoniak, dagegen wird an feuchter Luft Ammoniak entwickelt.

Das trockene Tetrammin wurde mit trockenem Ammoniak bei 0° C behandelt, es trat jedoch keine nennenswerte Gewichtszunahme ein. Höhere Ammine konnten daher nicht isoliert werden.

Tetrammin-Kadmium-fluoberyllat

Eine bekannte Einwaage Kadmiumchlorid wurde in viel Wasser gelöst und aus der Lösung das Hydroxyd mittels Natronlauge in geringem Überschuß gefällt. Die Fällung wurde gewaschen bis sie frei von Natriumchlorid war und filtriert. Zu dem so erhaltenen Kadmiumhydroxyd fügte man eine äquimolekulare Menge Ammoniumfluoberyllat und löste das Ganze in konzentriertem Ammoniak. Der Lösevorgang erfordert Zeit, auch wird eine geringe Menge Berylliumhydroxyd ausgeschieden. Die Lösung wurde über Kalk im Exsikkator einige Tage eingeeengt, dabei ging die Hauptmenge des ausgeschiedenen Berylliumhydroxyds wieder in Lösung. Die konzentrierte Lösung wurde filtriert, in Eis-Kochsalz gekühlt und Ammoniakgas in langsamem Strome eingeleitet. Dabei schied sich zunächst wieder wenig Berylliumhydroxyd ab, das abfiltriert wurde. In das Filtrat wurde weiterhin Ammoniak eingeleitet, es trat dann keine Fällung von Berylliumhydroxyd mehr ein. Nach etwa 10 Minuten wurden weiße nadelförmige Kristalle erhalten, die abfiltriert, mit Alkohol und Äther (gesättigt an Ammoniak) gewaschen und schließlich im Exsikkator über Kalk in ammoniakhaltiger Atmosphäre getrocknet wurden.

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{BeF}_4$	Ber.	Be 3,40%	Cd 42,33%	NH_3 25,65%
	Gef.	„ 3,41%	„ 42,18%	„ 25,73%

Die trockene Substanz gibt im Exsikkator über Schwefelsäure fast ihr gesamtes Ammoniak ab, die letzten Spuren können nur schwierig entfernt werden. An feuchter Luft und auch beim Erhitzen wird Ammoniak entwickelt, wobei Bildung des wasserfreien Kadmiumfluoberyllats eintritt.

Hexammin-Nickel-fluoberyllat

Zu frisch gefälltem und gründlich ausgewaschenem Nickelhydroxyd wurde eine äquimolekulare Menge Ammoniumfluoberyllat und konzentriertes Ammoniak im Überschuß hinzugefügt. Die Mischung wurde gründlich durchmischt und im Exsikkator mehrere Tage über Kalk aufbewahrt. Das grüne Nickelhydroxyd löst sich langsam unter Bildung einer tiefblauen Lösung. Eine zunächst abgeschiedene kleine Menge Berylliumhydroxyd verschwindet mit dem Nickelhydroxyd fast vollständig in einigen Tagen. Nach dem Eintrocknen der Masse

löste man sie in einer gerade ausreichenden Menge konzentriertem Ammoniak und filtrierte. Durch das in einer Eis-Kochsalzmischung gekühlte Filtrat wurde Ammoniak hindurchgeleitet. Nach etwa 10 Minuten wurden blauviolette nadelige Kristalle erhalten. Diese wurden abfiltriert, mit ammoniakgesättigtem Alkohol und Äther gewaschen und über Kalk im Exsikkator in ammoniakhaltiger Atmosphäre getrocknet.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{BeF}_4$	Ber.	Be 3,67%	Ni 23,87%	NH_3 41,56%
	Gef.	„ 3,66%	„ 23,80%	„ 41,30%

Im Exsikkator über Schwefelsäure wird von dem Hexammin leicht Ammoniak abgegeben, lebhafter noch an feuchter Luft. Beim Erhitzen tritt bei 165° C stürmische Ammoniakentwicklung unter Bildung einer gelbgrünen Verbindung ein.

Tetrammin-Nickel-fluoberyllat-Dihydrat

Wird die tiefblaue Lösung, die man beim Auflösen von Nickelhydroxyd in Ammoniumhydroxyd erhält, mit einer äquimolekularen Menge Ammoniumfluoberyllat im Exsikkator über Kalk vorsichtig eingeengt, so erhält man leicht große tiefblaue Kristalle. Diese wurden unter geringem Unterdruck abfiltriert und durch Abpressen zwischen einigen Lagen Filtrierpapier getrocknet; schließlich wurden sie kurze Zeit an trockener Luft aufbewahrt.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{BeF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Ber.	Be 3,64%	Ni 23,68%	NH_3 27,49%
	Gef.	„ 3,76%	„ 23,46%	„ 28,13%

An feuchter Luft wird leicht Ammoniak abgegeben, beim Erhitzen entweichen Wasser und Ammoniak. Über Kalk im Exsikkator tritt langsame Entwässerung ein.

Diammin-Nickel-fluoberyllat

Das Hexammin wurde auf 165° C bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, dabei bildete sich eine grünlichgelbe Verbindung. Der Gewichtsverlust beim Erhitzen betrug 27,01%, berechnet für 4 NH_3 27,70%. Der Rückstand hat demnach die Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{BeF}_4$.

Hexammin-Nickel-fluoberyllat-Kaliumjodid

Zu einer konzentrierten Lösung von Hexammin-Nickel-fluoberyllat in überschüssigem Ammoniak fügte man eine mit Kaliumjodid gesättigte wäßrige Ammoniaklösung. Es schied sich ein schwach violett gefärbtes mikrokristallines Pulver ab. Dieses wurde wie üblich mit ammoniakgesättigtem Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator über Kalk getrocknet.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{BeF}_4 \cdot 2 \text{KJ}$	Ber.	Ni 10,16%	NH_3 17,68%	J 43,92%
	Gef.	„ 10,29%	„ 17,79%	„ 44,15%

Die Substanz ist nur wenig in Wasser löslich wie auch die von POMA erhaltene Verbindung $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot 2 \text{KJ}$. An feuchter Luft verlieren die Salze langsam Ammoniak, die Farbe ändert sich dabei von violett nach grün.

Hexammin-Kobalti-fluoberyllat-Trihydrat

Zu einer Lösung von Hexammin-Kobaltihydroxyd fügte man Ammoniumfluoberyllat, die Mengen der beiden Substanzen wählte man im Molverhältnis 2:3. Beim Aufkochen findet reichliche Ammoniakentwicklung statt, das Kochen

wurde bis zum Verschwinden der letzten Ammoniakspuren fortgesetzt. Die Lösung wurde sodann filtriert und im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure gehalten, dabei kamen orangefarbene Kristalle zur Abscheidung. Diese wurden abfiltriert, zwischen Filtrierpapier getrocknet und dann an trockener Luft aufbewahrt.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{BeF}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Ber.	Be 4,28%	Co 18,51%
	Gef.	„ 4,23%	„ 18,77%

Über konzentrierter Schwefelsäure wird die feingepulverte Substanz völlig entwässert.

Hexammin-Kobalti-Chloro-fluoberyllat

Diese Verbindung wurde als schwach lösliches gelbes Pulver abgeschieden, wenn äquimolekulare Mengen von Hexamminkobaltichlorid und Ammoniumfluoberyllat getrennt in wenig Wasser gelöst und die Lösungen dann zusammengegeben wurden. Die Fällung wurde abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen zwischen Filtrierpapier wurde die Substanz an trockener Luft aufbewahrt.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{ClBeF}_4$	Ber.	Be 3,20%	Co 20,93%	Cl 12,59%
	Gef.	„ 3,28%	„ 21,70%	„ 12,30%

Zusammenfassung

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Analogien des Fluoberyllat-Ions mit dem Sulfat-Ion wurden die folgenden Metallammin-Komplexe dargestellt: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{BeF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{BeF}_4$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{BeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{BeF}_4$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{BeF}_4$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{BeF}_4$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{BeF}_4$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{BeF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{BeF}_4$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{BeF}_4 \cdot 2 \text{KJ}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{BeF}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{ClBeF}_4$. Diese Verbindungen sind den entsprechenden Verbindungen, die an Stelle des BeF_4 -Radikals das SO_4 -Radikal enthalten, analog.

Bengal (Indien), *Rajshahi College, Chemisches Laboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1939.

Kupfernitrid

Metallamide und Metallnitride

VII. Mitteilung¹⁾

VON ROBERT JUZA und HARRY HAHN

Mit einer Abbildung im Text

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Metallnitride war auch das Nitrid des Kupfers von Interesse. Es ist das einzige Nitrid der ersten Nebengruppe, das einer Untersuchung zugänglich ist. Durch Umsetzung von Silbersalzen mit Ammoniak sind zwar Präparate erhalten worden, die von mehreren Autoren als Nitride angesehen wurden; diese Präparate sind jedoch äußerst explosiv, und deshalb für eine ausführlichere Untersuchung nicht geeignet.

Kupfernitrid Cu_3N , wurde schon wiederholt dargestellt: SCHRÖTTER²⁾ hat gefälltes Cuprioxyd bei 250° mit Ammoniak behandelt und ein stark Nitrid-haltiges Präparat erhalten. Von GUNTZ und BASSET³⁾ wurden diese Versuche wiederholt und verbessert. Diese Autoren haben aus frisch gefälltem, langwierig gereinigtem und getrocknetem Cuprioxyd, durch Überleiten von Ammoniak bei 280° , 84% Kupfernitrid-enthaltende Präparate bekommen, aus gefälltem Cuprooxyd sogar 94% ige Präparate. Durch Umsetzung von in flüssigem Ammoniak gelösten Kupfersalzen mit Kaliumamid sind weniger gute Präparate erhalten worden⁴⁾ und die Möglichkeit, Nitrid-haltige Präparate durch Erhitzen von Kupfermetall im Ammoniakstrom herzustellen, ist noch umstritten⁵⁾.

Die bekannten Darstellungsmethoden erschienen uns zur Gewinnung eines wirklich reinen Präparates nicht geeignet. Hingegen haben wir sehr leicht analysenreine Präparate darstellen können, wenn wir Cuprifluorid, das unmittelbar vorher durch Entwässern

¹⁾ VI. Mitteilung: R. JUZA u. H. HAHN, Naturwiss. **27** (1939), 32.

²⁾ A. SCHRÖTTER, Liebigs Ann. Chem. **37** (1841), 136.

³⁾ A. GUNTZ u. H. BASSET, Bull. Soc. Chim. biol. [3] **35** (1906), 204.

⁴⁾ F. F. FITZGERALD, J. Amer. chem. Soc. **29** (1907), 657.

⁵⁾ H. N. WARREN, Chem. News **55** (1887), 156; G. T. BEILBEY u. G. G. HENDERSON, J. chem. Soc. London **79** (1901), 1252.

seines Dihydrates erhalten worden war, mit Ammoniak bei 280° umsetzten. Von diesen Präparaten haben wir, wie im folgenden beschrieben wird, das bereits bekannte Verhalten gegen verschiedene Reagenzien untersucht, ferner das Verhalten gegenüber einigen Gasen bei höherer Temperatur und die thermische Zersetzung. Durch thermische Zersetzung von Präparaten, die in kleine Quarz-bömbchen eingeschmolzen waren, bekamen wir in der kalorimetrischen Bombe die Zersetzungs- bzw. Bildungswärme des Nitrides. Dichtemessungen und röntgenographische Untersuchung, über die wir kürzlich berichtet haben¹⁾, lieferten uns die Kristallstruktur der Verbindung. Magnetische Untersuchungen schließlich, auch von Präparaten mit verschiedenem Stickstoffgehalt, gaben uns einen, allerdings nur ungenauen Wert für die Suszeptibilität des Kupfernitrides.

I. Darstellung und Analyse der Präparate

Ausgangsmaterial: 1. $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wurde nach BALBIANO²⁾ durch Auflösen von Cuprioxyd (p. A. Kahlbaum) in 40% iger Flußsäure, Ausfällen des Fluorides mit Alkohol und Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum dargestellt. 2. Ammoniumfluorid (p. A. Kahlbaum), über Ätznatron im Vakuum getrocknet. 3. Sorgfältig getrockneter Ammoniak und Stickstoff (Osram).

Entwässern des Cuprifluorides: Zur Entwässerung des $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden ungefähr 1,5 g eines Gemisches von fünf Teilen des Kupferfluorides mit einem Teil Ammoniumfluorid im Stickstoffstrom unter langsamem Anheizen 2 Stunden bei 280° erhitzt. Das Ammoniumfluorid sollte die Hydrolyse bei dem Entwässern zurückdrängen. Das Gemisch, das sich in einem Korundschiffchen befand, wurde in einem Quarzrohr mit einem elektrischen Widerstandsofen erhitzt.

Umsetzung mit Ammoniak: Das wasserfreie, auf 280° erhitze Cuprifluorid wurde sofort anschließend 3 Stunden bei derselben Temperatur mit einem raschen Ammoniakstrom behandelt. Die Umsetzung erfolgte rasch. Den Rest der Zeit brauchte man zur völligen Vertreibung des bei der Umsetzung gebildeten Ammoniumfluorides. Bei Präparaten, die über 300° erhitzt wurden, bildete sich an der Oberfläche ein dunkelbraunes bis schwarzes Pulver. Diese Präparate enthielten zu wenig Stickstoff.

¹⁾ R. JUZA u. H. HAHN, Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938), 282.

²⁾ L. BALBIANO, Gazz. chim. ital. 14 (1884), 78.

Analysenmethode: Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurden die Präparate in 2-n Schwefelsäure gelöst. Dabei schied sich unter Disproportionierung Kupfer ab und der Stickstoff wurde quantitativ als Ammoniumsulfat gebunden. Aus dieser Lösung wurde Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Auffangen in 0,1-n Salzsäure bestimmt. Der Kupfergehalt wurde nach Auflösen des Nitrides in Salpetersäure elektrolytisch bestimmt. Die Präparate wurden ferner mit der Bleitiegelmethode auf Fluor geprüft; sie erwiesen sich als vollkommen Fluor-frei.

Analysenergebnisse: Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der Analysen und der Verwendung der hergestellten Präparate. Die gefundenen Prozentzahlen stimmen innerhalb der Analysengenauigkeit mit den berechneten Werten überein.

Tabelle 1
Kupfernitriddpräparate

Präparat	% Cu ¹⁾	% N ¹⁾	Summe	Verwendung
1	92,43	6,82	99,25	Dichte, Röntg., Magn.
2	93,21	6,84	100,05	Dichte, Röntg., Magn.
3	93,12	6,83	99,95	Magn.
4	92,82	6,84	99,66	Kalor., Magn.
5	93,00	6,90	99,90	Kalor., Magn.
6	93,04	6,81	99,85	Kalor., Magn.

II. Eigenschaften des Kupfernitrides

Das Kupfernitridd wurde als dunkelgrünes Pulver in feiner Verteilung erhalten. Es ist bei Zimmertemperatur an der Luft beständig.

Das Verhalten des Kupfernitriddes gegen Säuren und Laugen ist in der Literatur schon beschrieben. Auch wir stellten fest, daß verdünnte Mineralsäuren und konzentrierte Salzsäure unter Bildung des Ammoniumsalzes und teilweiser Disproportionierung zu Kupfermetall lösend wirken. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen sich die Präparate stürmisch. Verdünnte und konzentrierte Laugen wirken nur schwach auf das Kupfernitridd ein.

Einige weitere Versuche beschreiben das Verhalten des Kupfernitriddes gegen verschiedene Gase von 1 Atm. Die Umsetzung mit Wasserstoff beginnt bei 230°. Im Stickstoffstrom beginnt die Zersetzung des Nitrides bei 300°. Im Sauerstoffstrom oxydiert sich das Nitrid zunächst bei etwa 300° oberflächlich und verbrennt bei

¹⁾ Berechnet: Cu 93,16%; N 6,84%.

etwa 400° unter starkem Aufglühen. Auch im Ammoniakstrom, selbst wenn die Strömungsgeschwindigkeit sehr groß ist, beginnt die Zersetzung bei etwa 330° ; dies deckt sich auch mit der Beobachtung, daß bei der präparativen Darstellung die angegebene Temperatur von 280° nur wenig überschritten werden darf.

Über die thermische Zersetzung im Vakuum haben wir mehrere Versuche angestellt. Es wurde Kupfernitrid im Vakuum gleichmäßig angeheizt; die Temperatur wurde in je 10 Minuten um etwa 50° gesteigert. Die Präparate gaben beim Anheizen bis auf 450° praktisch keinen Stickstoff ab, bei 450° stellte man einen starken Druckanstieg innerhalb weniger Sekunden fest, der auf eine quantitative Zersetzung des Präparates zurückzuführen war. Es war zu vermuten, daß es sich hier um eine exotherme Zersetzung handelt, was die nachfolgend beschriebenen kalorimetrischen Messungen auch bestätigten. Wenn man Kupfernitrid in einer geeigneten Versuchsanordnung rasch auf Temperaturen von etwa 500° bringt, kann man sogar die exotherme Zersetzung an einem lebhaften Aufglühen des Präparates erkennen.

III. Bildungswärme des Kupfernitrides

Bei der Bestimmung der Bildungswärme des Kupfernitrides haben wir uns den exothermen Charakter der Zersetzung zu Nutze gemacht: 300–400 mg Kupfernitrid wurden zu Pastillen von 5 mm Durchmesser gepreßt. Diese Pastillen wurden in kleine Quarzröhrchen im Vakuum eingeschmolzen. Wie Abb. 1 zeigt, wurden diese Quarzbömbchen in ein Verbrennungsschälchen aus Quarzglas gestellt, und zwar auf eine Pastille Benzoesäure von bekanntem Gewicht. In einer Mikroverbrennungsbombe der Firma Leybold wurde die Benzoesäure zur Verbrennung gebracht. Die entwickelte Wärme brachte das Kupfernitrid zur Zersetzung, ohne daß, von Vorversuchen abgesehen, der sich entwickelnde Stickstoff das kleine Quarzbömbchen zur Explosion brachte. Durch quantitative Stickstoffbestimmungen in den Zersetzungsprodukten wurde die Vollständigkeit der Zersetzung geprüft.

Diese Arbeitsweise hat gegenüber einer direkten Verbrennung des Kupfernitrides im Kalorimeter den Vorzug, daß man nach Abzug der Verbrennungswärme der Benzoesäure die Zersetzungs- bzw. Bildungswärme des Kupfernitrides unmittelbar erhält.

Um eine möglichst große Genauigkeit zu erzielen, wurde ein Unterwasserkalorimeter verwendet: In einem großen mit Wasser

gefüllten Glaskasten stand ein Kupferkessel mit aufschraubbarem Deckel und Zuführungsstutzen für Thermometer, Rührer und Zündkabel. In dem Kupferkessel befand sich ein Silberbecher, in diesem ein Becherglas mit Wasser als Kalorimeterflüssigkeit und die Mikroverbrennungsbombe.

Der Wasserwert des Kalorimeters wurde durch Verbrennen von Benzoesäure und Salizylsäure von bekannter Verbrennungswärme (Kahlbaum) zu 504,6 cal mit einem mittleren Fehler des Mittelwertes von $\pm 0,2$ cal (10 Messungen) bestimmt.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Der Ver-

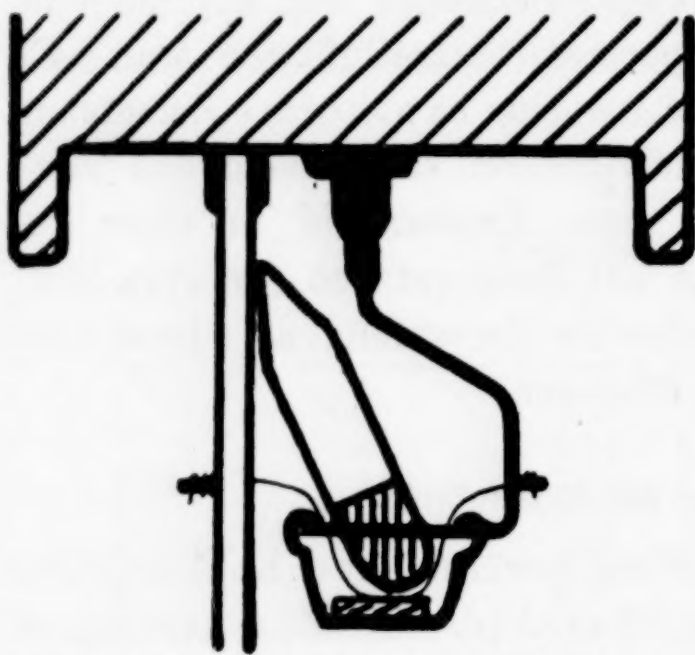
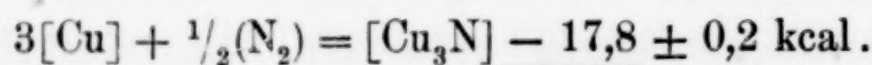


Abb. 1. Verschlusskopf des Verbrennungskalorimeters mit Quarzbömbchen

gleich von Spalte 3 und 4, Menge des eingewogenen bzw. des zersetzten Cu_3N , zeigt, daß die Zersetzung bei den meisten Versuchen nahezu vollständig war. Der Berechnung der Zersetzungswärme wurde naturgemäß nur die Menge des zersetzten Kupfernitrides zugrunde gelegt. Spalte 7 gibt die insgesamt, Spalte 8 die bei der Verbrennung der Benzoesäure entwickelten Kalorien an. In Spalte 9 sind die Korrekturen

für unverbrannten Kohlenstoff, Verbrennung des Zünddrahtes und Bildung von Salpetersäure zusammengefaßt. Die letzte Spalte gibt die Zersetzungswärme in kcal pro Mol an.

Der Mittelwert der Messungen ist $+18,1$ kcal mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,2$ kcal. Dieser Wert gilt für die Zersetzungswärme bei konstantem Volumen und für eine Temperatur von $16-18^\circ\text{C}$. Für konstanten Druck gilt folgende Gleichung:



Das Kupfernitrid ist demnach eine ziemlich stark endotherme Verbindung. Seine Bildungswärme ist, entsprechend dem edleren Charakter des Kupfers, wesentlich niedriger als die des Zinknitrides, die, berechnet auf 1 N, $+2,7$ kcal beträgt¹⁾. Für ein Silbernitrid wäre also ein sehr stark negativer Wert zu erwarten.

¹⁾ R. JUZA, A. NEUBER u. H. HAHN, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 273.

Tabelle 2
Kalorimetrische Messungen

Nr.	Präparat	Einwaage g Cu_3N	Zersetzte g Cu_3N	Einwaage g Benzoe- säure	Δt korrig.	cal insgesamt	cal f. verbr. Benzoesäure	Korrekturen	Zersetzungs- wärme Kcal/Mol
1	4	0,3945	0,2584	0,09305	1,219 ₄	615,3	588,3	3,3	18,9
2	4	0,3089	0,2868	0,08972	1,174 ₈	592,7	567,3	1,5	17,1
3	4	0,3116	0,2989	0,07590	1,009 ₂	509,2	479,9	3,9	18,1
4	6	0,3061	0,2936	0,07187	0,957 ₄	483,2	454,4	1,9	18,7
5	6	0,2876	0,2700	0,07901	1,032 ₉	521,2	499,6	-1,2	17,3
6	6	0,3117	0,3098	0,07657	1,016 ₈	513,1	484,2	1,5	18,2
7	6	0,3090	0,3077	0,07944	1,053 ₈	531,7	501,5	2,9	18,2
8	6	0,3195	0,2730	0,07786	1,030 ₅	520,0	492,3	3,1	18,5
9	6	0,2767	0,2752	0,08214	1,085 ₁	547,6	519,3	3,4	18,5
10	5	0,2871	0,2615	0,07766	1,023 ₂	516,3	491,0	2,9	17,5
11	5	0,3148	0,3034	0,07849	1,040 ₉	525,2	496,3	2,6	17,8

IV. Dichte, Kristallstruktur und magnetische Suszeptibilität

Die Dichte der Kupfernitridpräparate wurde pyknometrisch mit Petroleum als Sperrflüssigkeit bestimmt:

Präparat	Einwaage g	Verdr. Petr. g	d_4^{25}
1	0,2689	0,0356	5,83
2	0,3267	0,0436	5,84

Das Molekularvolumen des Kupfernitrides beträgt $35,1 \text{ cm}^3$, die Röntgengichte hatten wir zu $6,12$ bestimmt¹⁾.

Über die Kristallstruktur des Kupfernitrides haben wir vor kurzem berichtet¹⁾. Cu_3N ist dem ReO_3 antiisomorph: N befindet sich in den Ecken eines Würfels und Cu in den Kantenmitten des Würfels.

Wir haben schließlich noch die magnetische Suszeptibilität des Kupfernitrides bestimmen wollen, sind dabei jedoch auf Schwierigkeiten gestoßen. Unsere in Tabelle 1 aufgeführten Präparate hatten Grammsuszeptibilitäten von $+0,5$ bis $0,05 \cdot 10^{-6}$, extrapoliert auf Feldstärke ∞ ; die Präparate waren schwach feldstärken-

¹⁾ R. JUZA u. H. HAHN, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 282. Wie uns Herr Dr. J. BRAUER, dem wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen wollen, aufmerksam machte, sind uns in dieser Arbeit einige Flüchtigkeits- bzw. Druckfehler unterlaufen. Tabelle 2, S. 284: Nr. 1, Int.ber. II: 0,4 statt 1,2; Nr. 8: 221 statt 211; Nr. 10, Int.ber. II: 6,0 statt 4,2; Nr. 14: 1,6 statt 2,8; Nr. 15: Int.ber. I: 2,2 statt 2,0. An dem Ergebnis der Strukturbestimmung wird durch die vorstehenden Korrekturen nichts geändert.

abhängig. Messungen an Präparaten, die durch Erhitzen im Vakuum, im Stickstoff- oder Wasserstoffstrom teilweise abgebaut waren, konnten die Verhältnisse auch nicht klären. Es ist zu vermuten, daß unsere Präparate geringe Mengen Eisen oder Nickel enthielten, die wahrscheinlich elementar in den Präparaten vorlagen und infolgedessen starke Störungen verursachten. Es ist wahrscheinlich, daß das Kupfernitrid schwach diamagnetisch ist. Ein genaues Ergebnis, das vermutlich nur mit Schwierigkeiten zu erhalten gewesen wäre, war für unsere Untersuchungen entbehrlich.

Zusammenfassung

1. Durch Erhitzen von CuF_2 im Ammoniakstrom auf 280° wurde analysenreines Cu_3N erhalten.
2. Es wird das Verhalten des Kupfernitrides gegenüber Reagenzien und gegenüber Gasen bei höherer Temperatur beschrieben.
3. Bei etwa 450° zersetzt sich Kupfernitrid spontan im Vakuum. Seine Bildungswärme wurde durch Zersetzung in der kalorimetrischen Bombe zu $-17,8$ kcal bestimmt. Die pyknometrische Dichte des Cu_3N ist 5,84.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1939.

Über die Beziehungen des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdalkalimetalle. VI.

Von W. SCHRÖDER

IV. Über die Doppelsalzbildung zwischen Ammonium- und Beryllium- sulfat im Vergleich mit der der Vitriole. 2.

(Mitbearbeitet von U. BECKMANN und W. AUSEL)

Mit 8 Abbildungen im Text

In unserer ersten Veröffentlichung¹⁾ über das ternäre System $\text{BeSO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ haben wir dargelegt, daß den dort gebrachten Befunden unserer Gleichgewichtsuntersuchungen nach in dem Temperaturbereich $0\text{--}100^\circ$ als einziges Doppelsalz der Löweit ($1:1:2$)²⁾ auftritt. Damit würde sich das Be in seiner DS.-Bildung dem Ammoniumsulfat genau so wie dem Kaliumsulfat³⁾ gegenüber verhalten. Dieses Ergebnis erschien um so zuverlässiger, als es zu den Voraussagen, die sich unter der Annahme verwandtschaftlicher Beziehungen zwischen Beryllium und den Vb.n in der Art der DS.-Bildung geben lassen, nicht in Widerspruch steht: So ist das Fehlen von Be-Schöniten nicht erstaunlich, da dieser DS.-Typ ($1:1:6$) nur von den Vb.n geliefert wird, deren Sulfate 7 oder 6 Moleküle Wasser zu binden vermögen, das Be aber maximal nur 4 Moleküle Hydratwasser anlagert⁴⁾. Schon aus dem gleichen Grunde war auch mit dem Auftreten von Be-Leoniten ($1:1:4$) nicht zu rechnen. Außerdem ist ein NH_4 -Leonit bisher noch von keinem Vb. nachgewiesen worden. Hingegen bleibt es fraglich, ob der ebenfalls von uns unterhalb von

¹⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938), 50.

²⁾ Wie in den früheren Abhandlungen werden häufig wiederkehrende Ausdrücke in folgendem Sinne abgekürzt: $\text{BeSO}_4 = \text{Be}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{NH}_4$, $\text{MnSO}_4 = \text{Mn}$, $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Be } 2$, Vitriolbildner = Vb., $\text{Me}^2\text{SO}_4 \cdot (\text{Me}^1)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1:1:2$, Doppelsalz oder -sulfat = DS., Lösungspunkt = LP., Löslichkeitskurve = LK., Dichtekurve = DK., Zweisalzpunkt = 2SP., Zweisalzzlinie = 2SL., Versuchssystem = VS., usw.

³⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 399.

⁴⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 129; **239** (1938), 39.

100° nicht gefundene Be-NH₄-Langbeinit (2:1) nicht bei höheren Temperaturen stabil wird. Daß dieses NH₄-DS. nur vom Kadmium⁵⁾ und Mangan⁶⁾, also den Vb.n gebildet wird, deren höhere Sulfat-hydrate die geringste Temperaturbeständigkeit aufweisen, könnte auf die Existenzfähigkeit eines Be-Langbeinitis vielleicht oberhalb von 100° hinweisen.

Für die DS.-Bildung zwischen den Sulfaten der Alkalimetalle der Kaliumklasse (K, NH₄, Rb, Cs) und dem Kalziumsulfat hat D'Ans⁷⁾ auf Grund eingehender Untersuchungen folgende gesetzmäßige Abhängigkeit der Art und Existenzfähigkeit der auftretenden DS.e von dem Atomgewicht des Alkalimetalls oder dem Molekularvolumen des Alkalisulfats nachweisen können: In den Polythermen der zugehörigen ternären Systeme nimmt die Temperaturbeständigkeit der wasserhaltigen DS.e, des Syngenits (1:1:1) und des Pentakalziumsulfats (5:1:1), mit wachsendem Molekularvolumen des Alkalisulfats ab, d. h. ihre obersten Bildungstemperaturen verschieben sich gesetzmäßig zu niederen Temperaturen hin, und gleichzeitig schrumpfen ihre Existenzbereiche zusammen. Sie werden von dem mit seiner untersten Bildungstemperatur zu immer tieferen Temperaturen vorstoßenden wasserfreien Dikalziumsulfat (2:1) zurückgedrängt. In dem untersuchten Temperaturgebiet 0—100° fehlt entsprechend der Syngenit des Cäsiums und das Pentakalziumsulfat des Rubidiums und Cäsiums, andererseits das Dikalziumsulfat des Kaliums. Dem Ammonium, welches der Löslichkeit⁸⁾, dem Molekularvolumen⁹⁾ und den kristallographischen Eigenschaften⁹⁾ seines Sulfates und seiner DS.e nach zwischen Rubidium und Cäsium steht, wird in der Reihe eine Mittelstellung zwischen Kalium und Rubidium zugewiesen. Ob der so gefundenen Gesetzmäßigkeit eine allgemeinere Bedeutung zuzuschreiben ist, wagte D'Ans nicht zu entscheiden, da die ihm zur

⁵⁾ A. BENRATH u. W. THIEMANN, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932), 182.

⁶⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **195** (1931), 249; R. M. CAVEN u. W. JOHNSTON, J. chem. Soc. London **129** (1926), 2628; **130** (1927), 2358; F. A. H. SCHREINEMAKERS, Chem. Weekbl. **6** (1909), 131.

⁷⁾ J. D'ANS, Ber. dtsh. chem. Ges. **39** (1906), 3326; **40** (1907), 192, 4912; **41** (1908), 187, 1776; Die Lösungsgleichgewichte d. Syst. d. Salze ozean. Salzablagerungen 1933, 205; J. D'ANS u. O. SCHREINER, Z. anorg. Chem. **62** (1909), 129.

⁸⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, Bd. I (1923), S. 632 ff.

⁹⁾ A. E. H. TUTTON, Z. Kryst. **38** (1904), 602; **41** (1906), 321; **42** (1907), 529; **44** (1908), 130.

Verfügung stehenden Literaturangaben teilweise dafür wie auch dagegen sprachen. Doch glaubte er in den von ihm untersuchten¹⁰⁾ Polyhaliten (2:1:1:2) und ihren Muttersubstanzen, den Schöniten und Leoniten, weitere hierfür geeignete Beispiele anführen zu können. Inzwischen sind die ternären Systeme, welche neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vb. enthalten, besonders von BENRATH¹¹⁾ eingehend phasentheoretisch bearbeitet worden. Auffallenderweise ergibt sich aus den aufgestellten Polythermen, wie wir eingangs unserer letzten Veröffentlichung¹⁾ bereits in einem zusammenfassenden Vergleich hervorgehoben haben, daß die NH_4 -Schönite temperaturbeständiger als die des Kaliums sind. Übereinstimmend hiermit hat vor kurzem HÖLEMANN¹²⁾ aus einer tabellarischen Zusammenstellung, in der er die von den Vb.n mit den schweren Alkalimetallen gebildeten DS.-Typen nach dem Größenverhältnis der beiden beteiligten Kationen ordnete, den Schluß gezogen, daß die Schönite gegen Temperaturerhöhung um so unempfindlicher sind, je größer das Alkalikation und je kleiner das zweiwertige Kation ist, je mehr also der Radienquotient des Kationenpaares abnimmt. Daß die Existenzfelder der NH_4 -Schönite höhere Temperaturgebiete erreichen als die des Kaliums, würde in diesem Sinne damit zusammenhängen, daß nach GOLDSCHMIDT¹³⁾ der Ionenradius des Ammoniums zwischen denen des Kaliums und Rubidiums liegt. Auch diese Regel läßt sich durchaus nicht auf alle hydratisierten DS.e als gültig übertragen. Schon in den für die Leonite ermittelten Beständigkeitsverhältnissen kommt die ihr gerade widersprechende, von D'ANS beim Kalzium angetroffene Gesetzmäßigkeit zum Ausdruck: Mit dem Kaliumsulfat bilden sowohl das Magnesium wie auch das Eisen, Mangan und Kadmium Leonite, und zwar reicht das Existenzfeld des Magnesiumsalzes¹⁴⁾ von 41—89°, das des Mangans¹⁵⁾ von unter 0—40°, des Kadmiums¹⁶⁾ von unter 0—24° und des Eisens¹⁷⁾ in rein wäßriger Lösung des DS.es von ungefähr 30—87° hinauf. NH_4 -Leonite der

¹⁰⁾ J. D'ANS, Ber. dtsh. chem. Ges. **41** (1908), 1777.

¹¹⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **183** (1929), 296; **189** (1930), 82; **195** (1931), 247; **197** (1931), 113; **202** (1931), 161; **203** (1932), 405; **208** (1932), 169, 177.

¹²⁾ H. HÖLEMANN, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 257.

¹³⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **60** (1927), 1270.

¹⁴⁾ A. BENRATH u. A. SICHELSCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **197** (1931), 120.

¹⁵⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **189** (1930), 82.

¹⁶⁾ A. BENRATH u. C. THÖNNESSEN, Z. anorg. allg. Chem. **203** (1932), 405.

¹⁷⁾ F. W. KÜSTER u. A. THIEL, Z. anorg. Chem. **21** (1899), 116.

Vb. hingegen fehlen, wenigstens nach den bisher vorliegenden Untersuchungsergebnissen, vollkommen.

Bei der Vielzahl der für die Art und Existenzfähigkeit der auftretenden DS.e maßgebenden Einflüsse wird nur in seltenen Fällen die Wirkung gleichsinnig variierender Faktoren derart vorherrschen, daß sie sich mit einer Eigenschaft verknüpfen läßt. Doch lehrt folgendes Beispiel, daß sich die aufgedeckten gesetzmäßigen Beziehungen unter Umständen sogar in anderen DS.-Reihen wiederfinden lassen: Untersucht man, wie weit die Abhängigkeit der Langbeinitbildung von dem Radienquotienten des jeweils beteiligten Ionenpaares bei den Erdalkalimetallen der bei den Vb.n gefundenen gleicht, so stößt man auf eine verblüffend genaue Übereinstimmung. Für die Vb. hat HÖLEMANN¹²⁾ geschlossen, daß nur diejenigen Kombinationen, welche einen mittleren, zwischen 0,77 und 0,59 liegenden Wert für den Radienquotienten zeigen, aus wäßriger Lösung, beim Entwässern und aus der Schmelze Langbeinite liefern. Wie weit die ja in ihrer Zusammensetzung den Langbeiniten entsprechenden Dierdalkali-Alkali-Doppelsulfate je nach dem Größenverhältnis der Kationen in den ternären Systemen unterhalb von 100° temperaturbeständig sind, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Ionenpaar	Radienquotient	Bilden Langbeinit?	Ionenpaar	Radienquotient	Bilden Langbeinit?
Ba : K	1,075	} nein	Ca : NH ₄	0,741	ab 76°
Ba : NH ₄	1,000		Ca : Rb	0,711	ab 20° ⁷⁾
Sr : K	0,955		Ca : Cs	0,642	ab unter 0°
Sr : NH ₄	0,888		Be : K	0,256	nein
Ca : K	0,797		Be : NH ₄	0,238	nein

Die Langbeinite der Erdalkalien treten also genau in demselben Radienquotientenbereich auf wie die der Vb., und zwar dort um so früher, je größer das einwertige Kation ist.

Alle Schlußfolgerungen aus derartigen vergleichenden Betrachtungen sind natürlich sehr gewagt, solange die wahren stabilen Gleichgewichtsverhältnisse in den Polythermen nicht endgültig sicher festliegen. Ob diese Voraussetzung tatsächlich erfüllt ist, läßt sich andererseits in manchen Fällen nur schwer beurteilen. Bei unseren Gleichgewichtsuntersuchungen haben wir mehrfach die Erfahrung gemacht, daß die Umwandlung von nicht beständigen festen Phasen selbst mitten im Existenzgebiet des stabileren Salzes wochenlang vollkommen ausbleiben kann. Nehmen solche metastabilen Überschreitungen, wie wir z. B. bei der Feldumgrenzung der DS.e

$Ce_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$ ¹⁸⁾ und $BeSO_4 \cdot 3Na_2SO_4$ ¹⁹⁾ nachgewiesen haben, größere Ausmaße an, so können sie leicht unerkant bleiben. Zu welch schweren Fehlschlüssen dies führen kann, zeigte auch die weitere Bearbeitung des hier zur Untersuchung stehenden ternären Systems. Von den bereits¹⁾ veröffentlichten Ergebnissen bedurften die nach ihnen bei 100° vorliegenden Gleichgewichtsverhältnisse einer näheren Überprüfung, da nach eigenen früheren Feststellungen²⁰⁾ bei dieser Temperatur nicht das gefundene Be₄, sondern das Be₂ als BK. stabil ist. Die Versuche wurden in der gleichen Weise experimentell durchgeführt, die VS.e also, wenn nicht anders betont, wieder mit den einfachen Sulfaten angesetzt, jedoch wesentlich länger im Thermostaten geschüttelt. Beim Auflösen der von der Mutterlange abgetrennten BK.-Proben machten wir nun die auffällige Beobachtung, daß das so außerordentlich leicht lösliche DS., nachdem

Tabelle 1
Das System $BeSO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ bei 99,5°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm-Berechn.			Gew.-%		xm-Berechn.		
		% Be	% NH ₄	x	m		% Be	% NH ₄	x	m	
1†	75	43,70	—	0	7,51	1,420	73,34	—	0	2,12	Be 2
2	41	43,11	5,59	9,35	6,29	—	61,89	2,21	2,76	3,29	Be 2
3	29	42,34	10,77	16,83	5,37	—	61,31	4,61	5,64	3,06	Be 2
4	37	41,80	13,06	19,90	5,05	1,491	61,80	14,78	15,98	1,86	Be 2 u. 1:1:0
5	43	41,93	13,29	20,13	4,98	1,493	53,80	18,50	21,47	2,36	Be 2 u. 1:1:0
6	45	41,67	13,16	20,06	5,05	1,498	57,06	22,76	24,08	1,57	Be 2 u. 1:1:0
7	35	40,99	13,95	21,30	5,05	1,471	43,44	40,34	42,48	1,25	1:1:0
8	29	38,62	15,61	24,33	5,23	—	41,84	40,57	43,54	1,38	1:1:0
9†	44	33,78	18,93	30,83	5,65	1,418	45,07	50,25	47,00	0,32	1:1:0
							39,91	41,30	45,15	1,51	1:1:0
10†	50	31,03	21,01	34,99	5,86	1,411	44,09	50,21	47,52	0,40	1:1:0
11	32	27,06	24,83	42,19	5,99	—	38,82	45,56	48,28	1,21	1:1:0
12	61	26,21	25,98	44,09	5,95	1,396	39,37	47,00	48,71	1,04	1:1:0
13†	69	22,68	31,01	52,10	5,71	1,402	42,86	54,98	50,51	0,14	1:1:0
14†	36	19,61	35,91	59,29	5,39	1,420	41,90	54,86	51,01	0,22	1:1:0
							36,19	49,61	52,17	1,09	1:1:0
15†	40	16,69	41,14	66,21	4,98	—	41,39	55,48	51,58	0,21	1:1:0
16†	38	13,85	46,48	72,74	4,55	1,468	26,93	70,41	67,51	0,19	1:1:0 u. NH ₄
17†	36	13,65	46,83	73,18	4,53	1,474	18,20	81,08	77,98	0,05	1:1:0 u. NH ₄
18†	29	13,90	46,77	72,80	4,49	1,476	5,45	94,41	93,24	0,01	1:1:0 u. NH ₄
19	42	10,25	47,49	78,65	5,13	1,410	1,99	90,35	97,31	0,60	NH ₄
20	24	6,21	48,79	86,20	5,83	—	0,79	95,06	99,00	0,32	NH ₄
21	22	—	50,79	100	7,11	1,267	—	—	—	—	NH ₄

¹⁸⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. 238 (1938), 209, 305.
¹⁹⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938), 39, 225.
²⁰⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936), 141.

es im Meßkolben mit einer großen Menge Wasser (1—2 g Salz in 500 cm³) zusammengebracht worden war, trotz häufig wiederholten Umschüttelns erst nach vielen Stunden in Lösung ging. Ein solches Verhalten, das wir an dem 1:1:2-DS. bei keiner Temperatur beobachtet hatten, zeigen bekanntlich wasserfreie Salze wie beispielsweise kalzinierte Soda oder entwässertes Glaubersalz beim Einbringen in kaltes Wasser. Die somit naheliegende Vermutung, daß es sich

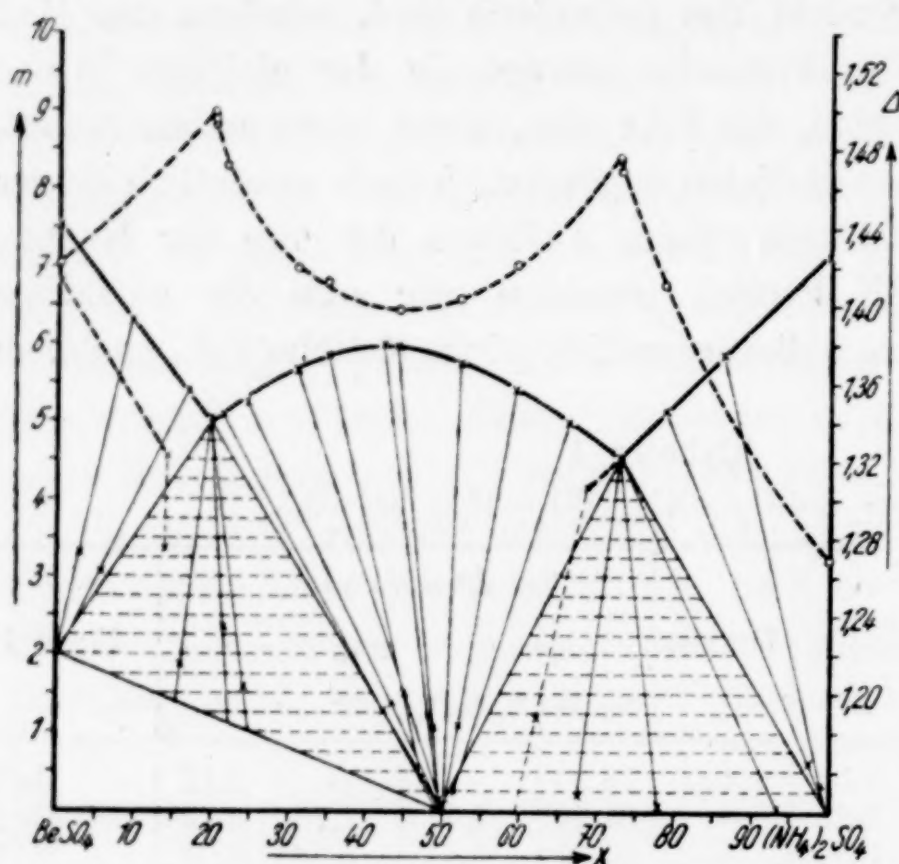


Abb. 1. Das System BeSO_4 -(NH_4)₂ SO_4 -H₂O bei 99,5°

bei dem hier beobachteten DS. um ein Entwässerungsprodukt des Dihydrats handeln könnte, wurde durch die Analyse der BK. bestätigt. Die bei 99,5° erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten und werden von Abb. 1 in der xm -Berechnung graphisch veranschaulicht. Wie die VS.e 1—4 beweisen, wandelte sich das angesetzte Be 4

in der nunmehr ausreichenden Rührdauer von selbst in das Be 2 um, das sich durch seine geringere Löslichkeit als das bei dieser Temperatur stabilere Salz zu erkennen gibt. Steigt der NH_4 -Gehalt der gesättigten Lösungen über 13,2 %, so tritt das neue DS. als BK. auf. Beide feste Phasen des seinerzeit erhaltenen 2SP.es Be 4—1:1:2 waren also nicht stabil. Daß in dem neu gefundenen DS. wieder eine 1:1-Verbindung vorlag, ließen die Analysenergebnisse ohne weiteres erkennen. Unsicher blieb zunächst, ob das Salz noch ein Molekül Kristallwasser gebunden enthielt oder völlig wasserfrei war, seine Zusammensetzung also der des Syngenits (1:1:1) oder des Glauberits (1:1) entsprach. Möglicherweise konnten auch alle drei Hydratstufen der 1:1-Verbindung einen Stabilitätsbereich besitzen.

Um den Kristallwassergehalt der DS.-BK. mit der zur Lösung dieser Fragen erforderlichen Genauigkeit ermitteln zu können, mußten die BK.-Proben mit besonderer Sorgfalt gewonnen werden. Auf die

erheblichen Schwierigkeiten, die schon bei der einwandfreien Abtrennung des 1:1:2-DS.es aus den hochkonzentrierten, stark viskosen Mutterlaugen zu überwinden waren, haben wir in unserer letzten Veröffentlichung bereits hingewiesen. Das neue DS. fiel noch feinteiliger an. In solchen Fällen läßt sich ja die Zusammensetzung der festen Phase am besten indirekt mit Hilfe der Restmethode ermitteln, für deren Anwendung hier die Verhältnisse insofern besonders günstig sind, als die Punkte von Lösung und BK. nahe beieinander liegen und der Existenzbereich des DS.es so breit ist, daß sich die Restlinien unter einem nicht zu spitzen Winkel schneiden. Wie Abb. 1 zeigt, liegen bei 99,5° die Schnittpunkte der DS.-Restlinien äußerst nahe bei $x = 50$ und $m = 0$; es handelte sich somit bei allen im DS.-Gebiet erhaltenen BK.n eindeutig um die wasserfreie 1:1-Verbindung, also einen Glauberit. Bei der indirekten Bestimmung des Hydratwassergehaltes sind allerdings, vor allem, wenn das zu analysierende Salz aus Lösungen mit stark von seiner Zusammensetzung abweichendem Mischungsverhältnis der Komponenten stammt, dadurch Fehlschlüsse möglich, daß von ihm das in hoher Konzentration vorhandene Salz, wenn auch nur geringfügig, adsorbiert oder anomal beigemischt wird. Hierdurch können die Kristallisationslinien derart abwandern, daß sie sich unter Um-

Tabelle 2
Das System $\text{BeSO}_4\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ bei 85°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		<i>xm</i> -Berechn.			Gew.-%		<i>xm</i> -Berechn.		
		% Be	% NH ₄	<i>x</i>	<i>m</i>		% Be	% NH ₄	<i>x</i>	<i>m</i>	
22	73	41,75	—	0	8,14	1,402	58,68	—	0	4,11	Be 4
23	35	42,03	7,37	12,24	6,16	1,448	57,15	0,82	1,13	4,24	Be 4
24	52	42,24	12,43	18,96	5,07	1,482	52,38	15,04	18,58	2,95	Be 4 u. 1 : 1 : 0
25	41	41,62	12,69	19,51	5,15	—	49,48	28,93	31,74	1,74	Be 4 u. 1 : 1 : 0
26†	39	35,84	16,46	26,74	5,68	—	43,61	50,62	47,99	0,40	1 : 1 : 0
27†	68	31,19	20,21	34,01	6,00	1,416	42,56	51,19	48,89	0,44	1 : 1 : 0
28†	61	26,28	25,93	43,96	5,94	—	41,84	50,88	49,16	0,52	1 : 1 : 0
29†	58	22,44	31,26	52,57	5,71	—	41,46	52,93	50,37	0,39	1 : 1 : 0
30†	55	19,41	37,19	60,37	5,17	—	41,59	54,93	51,23	0,24	1 : 1 : 0
31†	67	17,41	40,82	65,10	4,88	—	41,08	55,82	51,94	0,21	1 : 1 : 0
32†	39	15,88	44,12	68,85	4,58	—	39,78	56,41	53,01	0,26	1 : 1 : 0
33	57	15,79	43,93	68,89	4,63	—	21,38	70,61	72,43	0,60	1 : 1 : 0 u. NH ₄
34	49	15,51	44,20	69,39	4,64	—	8,01	82,70	89,15	0,73	1 : 1 : 0 u. NH ₄
35	51	12,75	45,03	73,75	5,07	—	4,48	81,01	93,53	1,23	NH ₄
36	68	8,14	46,50	81,94	5,86	—	0,85	94,98	98,88	0,32	NH ₄
37	53	3,22	48,09	92,26	6,85	—	0,75	89,83	98,97	0,76	NH ₄
38	27	—	48,93	100	7,65	—	—	—	—	—	NH ₄

ständen genau in dem Punkte, welcher dem richtigen Salzmischungsverhältnis entspricht, aber in zu geringer m -Höhe, schneiden. Um diese Gefahr auszuschließen, haben wir das DS. teilweise direkt analysiert. Es wurde hierzu möglichst rasch scharf abgenutscht, auf Ton abgepreßt und, da die wasserfreie Verbindung wahrscheinlich hygroskopisch sein wird, nur kurze Zeit an der Luft liegen gelassen. Die VS.e, deren BK. auf diese Weise isoliert wurden, sind in

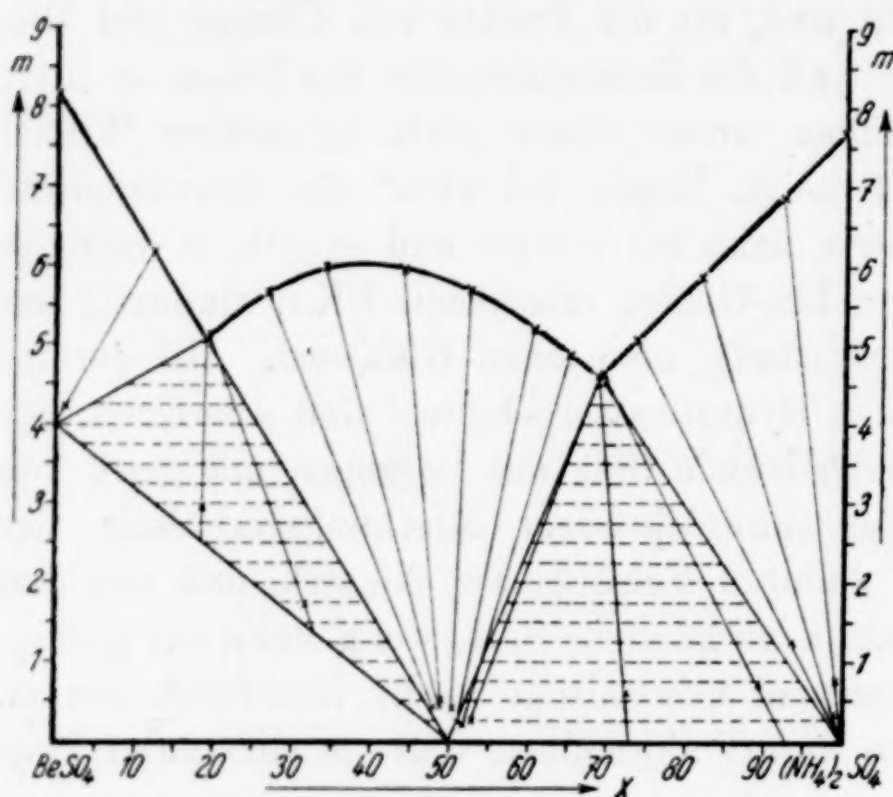


Abb. 2. Das System BeSO_4 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O bei 85°

den Tabellen jeweils durch ein Kreuzchen (+) gekennzeichnet. Obgleich alle zur Abtrennung der festen Phase notwendigen Geräte sorgfältig auf Versuchstemperatur gehalten wurden, ließ es sich nicht immer verhindern, daß die letzten Reste der hochkonzentrierten Mutterlaugen durch Abkühlen zu kristallisieren begannen. So können sich manchmal dem DS. kleine Mengen von wasserhaltigem Löweitt, bei in der Nähe der 2SP.e liegenden VS.en auch Be_4 oder NH_4 beigemischt haben. Da von ihnen nur das NH_4 den m -Wert des DS.es erniedrigen wird, die direkte Analyse aber selbst dann, wenn sie für das trocken gewonnene DS. einen unter 50 liegenden x -Wert ergab, zu oft weit unter 0,5 m bleibenden Wassergehalten führte, ist damit bewiesen, daß das neue DS. weniger als 1 Molekül Hydratwasser enthält, also kein Syngenit ist.

Als nächstes mußte klargestellt werden, wie weit das Existenzgebiet dieses wasserfreien DS.es zu niederen Temperaturen hin vorstößt und ob es dem des Löweitts unmittelbar benachbart liegt oder sich Syngenit zwischenlagert. Da wir seinerzeit¹⁾ bei 75° auch nach mehrwöchigem Rühren nur Löweitt gefunden hatten, er also als das bei dieser Temperatur stabile DS. angesehen werden mußte, suchten wir zunächst zwischen 75 und 100° die untere Grenze des 1:1:0-DS.-Feldes. Den in der Tabelle 2 gebrachten, von uns bei 85° untersuchten VS.en nach liegen bei dieser Temperatur die von der

Abb. 2 dargestellten isothermischen Gleichgewichtsverhältnisse vor. Wie bei $99,5^{\circ}$ tritt auch hier der Glauberit als einziges DS. auf; seine untere Feldgrenze wird also von der Isotherme nicht geschnitten. Alle DS.-BK. wurden durch Abpressen von der Mutterlauge befreit und gaben sich sämtlich schon daran, daß sie bei Zimmertemperatur in Wasser erst nach langer Zeit in Lösung gingen, als wasserfrei zu erkennen. Entsprechend führten die direkten Analysen zu durchschnittlich bei 0,3 m, also stark unter 0,5 m liegenden Werten.

Den angeführten Befunden nach schien die Lage der untersten Bildungstemperatur des Glauberits auf das Gebiet $75-85^{\circ}$ eingengt. Daß dies aber ein Trugschluß war, deutete folgende polytherme Extrapolation an: Zieht man durch die einander zugehörigen, bei 85 und $99,5^{\circ}$ gefundenen 2SP.e die xt -Feldgrenzen des Glauberits, und zwar wie die des Löweits als gerade Linien, so kommt man zu Schnittpunkten, welche weit unterhalb von 75° liegen (vgl. Abb. 6). Der Glauberit müßte also, da diese 3SP.e seine untere Feldgrenze bestimmen, bis zu diesen Temperaturen hinunter stabil sein. Damit konnte der Löweit, wie unseren anfänglichen Ergebnissen nach anzunehmen war, bei 75° nicht stabil sein. Zur Überprüfung der 75° -Isotherme setzten wir die VS.e 40, 42, 44 und 47 zunächst mit den einfachen Sulfaten an und tauschten nach rund 10 tägigem Schütteln die entstandenen BK. durch bei 85° gewonnenen Glauberit aus. Tatsächlich blieb das wasserfreie DS., wie aus Tabelle 3 und Abb. 3 hervorgeht, in allen VS.en erhalten und erwies sich durch seine geringere Löslichkeit dem Löweit gegenüber als das stabilere

Tabelle 3
Das System $\text{BeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ bei 75°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm -Berechn.			Gew.-%		xm -Berechn.		
		% Be	% NH ₄	x	m		% Be	% NH ₄	x	m	
39	78	41,01	14,18	21,56	5,00	—	52,11	15,68	19,31	2,91	Be 4 u. 1 : 1 : 0
40	50	40,75	14,21	21,71	5,05	1,482	52,89	18,92	22,16	2,42	Be 4 u. 1 : 1 : 0
41	42	35,61	17,56	28,18	5,51	1,440	41,82	44,33	45,74	1,05	1 : 1 : 0
42†	39	31,29	20,90	34,69	5,82	1,418	43,08	50,51	48,25	0,45	1 : 1 : 0
43	31	28,57	23,23	39,27	5,97	1,409	35,93	38,23	45,82	2,27	1 : 1 : 0
44†	59	25,13	27,61	46,63	5,85	1,405	42,92	52,55	49,34	0,31	1 : 1 : 0
45†	51	23,92	29,25	49,29	5,79	1,407	42,73	53,81	50,05	0,24	1 : 1 : 0
46†	77	21,00	34,59	56,71	5,34	—	42,56	54,80	50,58	0,18	1 : 1 : 0
47†	76	20,01	36,54	59,23	5,16	1,429	40,21	55,60	52,38	0,29	1 : 1 : 0
48	75	17,77	41,88	65,21	4,61	—	27,36	65,08	65,42	0,56	1 : 1 : 0 u. NH ₄

Salz. Sogar in den VS.en 41, 43, 45, 46 und 48, deren aus den Einzelsulfaten gebildete feste Phasen wir sich selbst überlassen

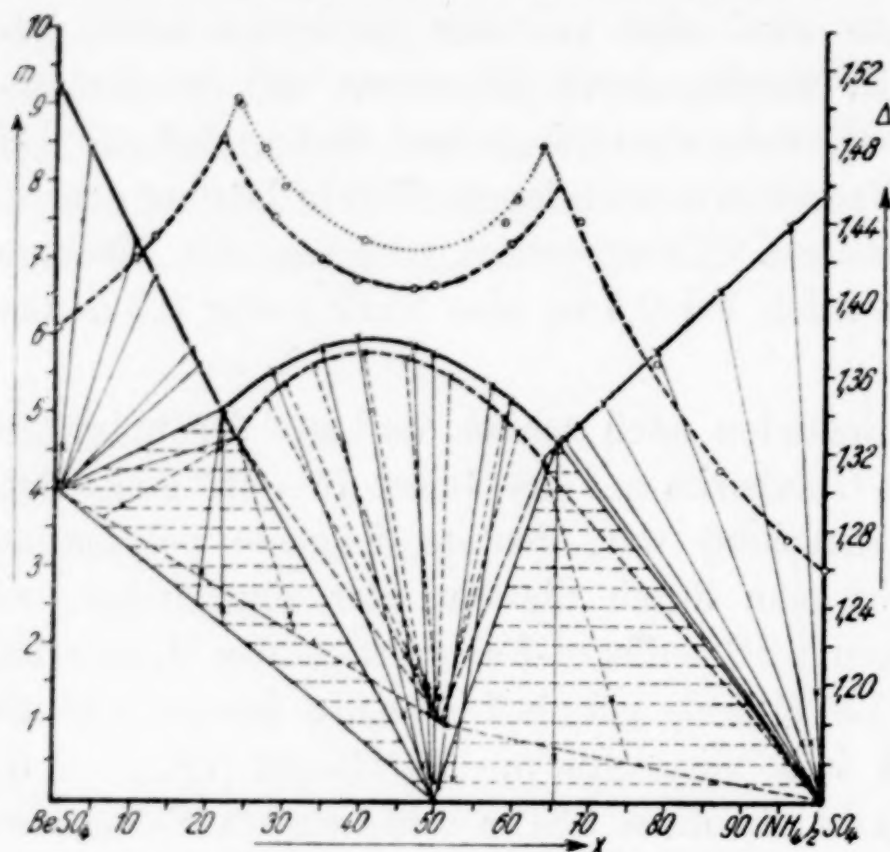


Abb. 3. Die Stabilität des NH_4 -Glauberits bei 75°

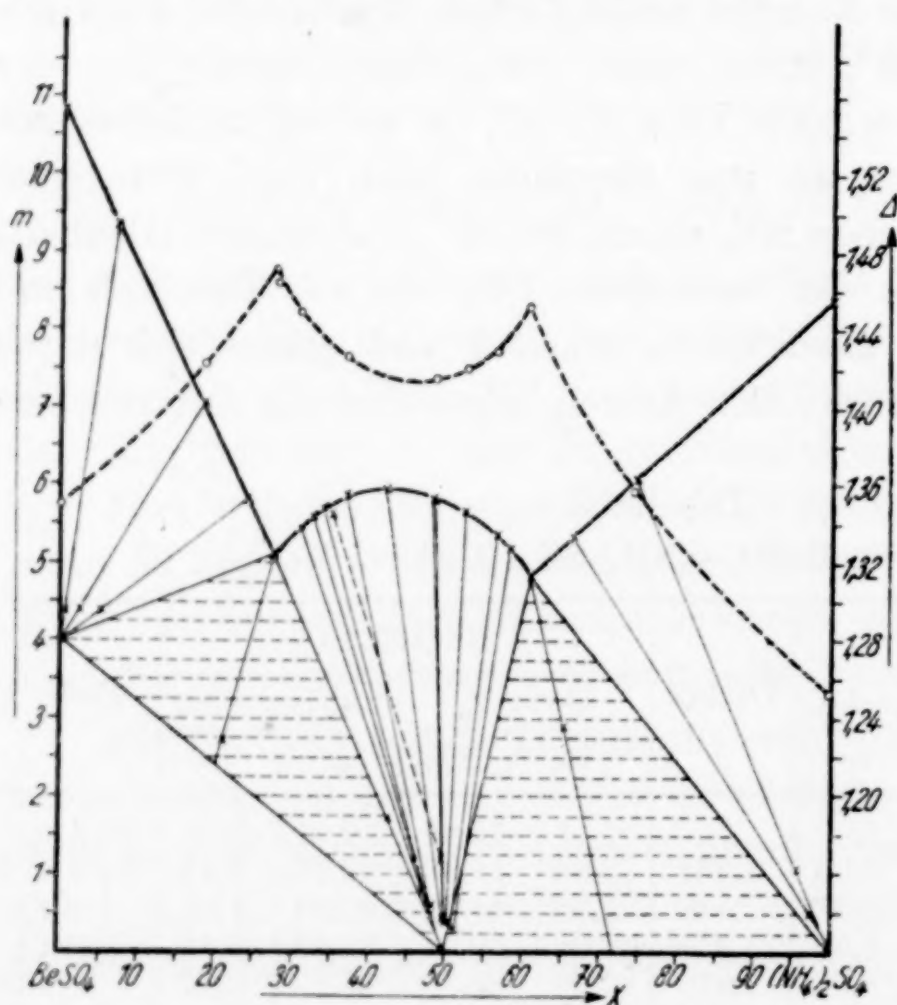


Abb. 4. Das System $\text{BeSO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 60°

den Einzelsulfaten gebildet hatte, während seinerzeit¹⁾ selbst bei 100° der Löweit, allerdings bei durchweg wesentlich kürzerer Rührdauer,

hatten, lag schließlich, wie die direkten und indirekten Analysen bestätigten, als DS. nur Glauberit vor. In Abb. 3 sind sämtliche von uns bei 75° ermittelten LP.e eingetragen und die nunmehr als metastabil anzusprechenden Teile der zuerst konstruierten Isotherme durch Strichelung der LK.n und Restlinien gekennzeichnet. Die

Glauberit-haltigen 2SP.e liegen genau auf den Einsalzästen. Als das stabilere und schwerer lösliche Salz beansprucht das wasserfreie DS., dessen LK. der in geringem m -Abstande darunter liegenden des Löweits nahezu parallel läuft, ein breiteres Existenzfeld.

Das Auffallende bei diesen Ergebnissen war, daß sich der Glauberit in sämtlichen neuen Ansätzen von selbst aus

Tabelle 4
Das System $\text{BeSO}_4\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ bei 60°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.- ^o / _o		<i>x m</i> -Berechn.			Gew.- ^o / _o		<i>x m</i> -Berechn.		
		% Be	% NH ₄	<i>x</i>	<i>m</i>		% Be	% NH ₄	<i>x</i>	<i>m</i>	
49 ⁺	30	35,01	—	0	10,82	1,349	59,19	—	0	4,02	Be 4
50	48	35,41	3,38	7,05	9,37	—	56,89	0,26	0,36	4,37	Be 4
51	67	36,22	10,26	18,40	7,04	1,422	55,55	1,69	2,36	4,38	Be 4
52	47	36,92	14,61	23,94	5,82	—	53,78	3,56	5,00	4,39	Be 4
53	86	37,12	17,78	27,58	5,13	1,471	51,84	17,50	21,16	2,72	Be 4 u. 1 : 1 : 0
54	79	37,16	17,99	27,81	5,08	1,463	40,75	38,15	42,69	1,73	1 : 1 : 0
55	75	34,42	19,29	30,82	5,42	1,448	42,36	47,14	46,95	0,77	1 : 1 : 0
56	66	32,95	20,09	32,65	5,60	—	40,96	44,02	46,10	1,15	1 : 1 : 0
57 ⁺	87	31,90	20,83	34,18	5,69	—	43,10	50,23	48,10	0,47	1 : 1 : 0
58 ⁺	65	31,62	21,50	35,09	5,61	—	38,11	46,60	49,30	1,19	1 : 1 : 2*
59 ⁺	94	30,04	22,01	36,82	5,88	1,426	42,07	49,58	48,39	0,60	1 : 1 : 0
60 ⁺	59	27,31	24,93	42,06	5,91	—	42,04	51,88	49,55	0,43	1 : 1 : 0
61 ⁺	88	24,42	28,63	48,25	5,80	—	41,74	51,99	49,77	0,44	1 : 1 : 0
62 ⁺	64	24,34	28,96	48,62	5,75	1,414	41,98	52,71	49,97	0,37	1 : 1 : 0
63 ⁺	48	22,64	31,25	52,34	5,66	1,420	41,23	53,23	50,65	0,39	1 : 1 : 0
64 ⁺	84	20,98	34,50	56,66	5,36	1,428	41,43	54,21	50,99	0,30	1 : 1 : 0
65 ⁺	63	20,20	36,21	58,76	5,19	—	41,25	54,98	51,46	0,26	1 : 1 : 0
66	86	19,86	38,48	60,64	4,81	1,456	20,81	49,43	65,33	2,89	1 : 1 : 0 u. NH ₄
67	58	16,11	40,03	66,39	5,33	—	2,01	91,62	97,31	0,50	NH ₄
68	99	11,43	41,70	74,37	6,13	1,356	2,97	84,29	95,74	1,06	NH ₄
69	98	—	46,69	100	8,37	1,253	—	—	—	—	NH ₄

nämlich rund 2—3 Wochen lang, in allen VS.en unverändert geblieben war. Als wir nunmehr zwischen 75 und 50° mit der 60° -Isotherme die Grenze zwischen den beiden 1:1-DS.en zu fassen suchten, mußten wir die noch überraschendere Feststellung machen, daß sogar bei dieser Temperatur, und zwar in den VS.en 55, 57, 59, 61, 63 und 66, der Glauberit bei genügendem Warten spontan aus Beryllium- und Ammoniumsulfat entstand. Diese merkwürdige, bei Gleichgewichtsuntersuchungen häufiger zu beobachtende Umwandlungsbeschleunigung wird mit folgender eigenartiger Keimwirkung zusammenhängen: Die Bildung z. B. eines DS.es kann oft viele Wochen lang hartnäckig ausbleiben, setzt jedoch, nachdem es einmal in dem betreffenden Laboratorium gewonnen worden, dieses also mit ihm infiziert ist, unter gleichen oder gar ungünstigeren Bedingungen stets mit großer Leichtigkeit ein. Daß bei 60° der Glauberit die stabilere Form ist, konnten wir mit den VS.en 59, 62 und 65 beweisen. Der in ihnen als feste Phase eingebrachte Löweit entwässerte sich in den VS.en 62 und 65 und blieb nur in VS. 59 erhalten, zeigte jedoch eine unter der Glauberitkurve liegende, also größere Löslichkeit. Die sich aus den direkten wie indirekten

Analysen für die übrigen DS.-BK. ergebenden m -Werte sind sämtlich kleiner als 0,5 m ; auch bei 60° tritt also die Zwischenhydratstufe Syngenit nicht auf.

Nach diesen Untersuchungsergebnissen schien es ratsam, schließlich auch bei 50° beide DS.e auf ihre Stabilität hin zu prüfen.

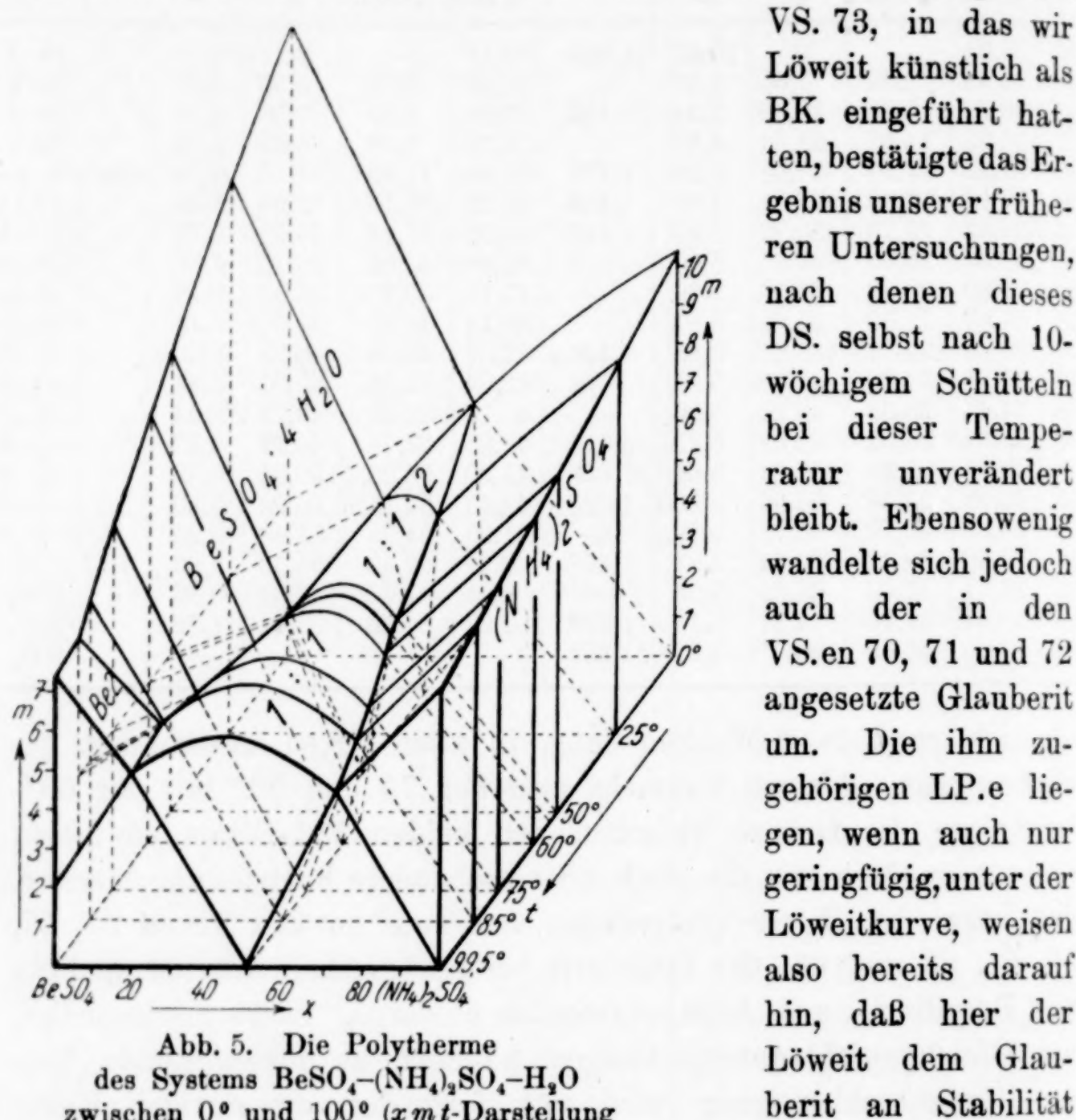


Abb. 5. Die Polytherme des Systems $\text{BeSO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ zwischen 0° und 100° ($x\ m\ t$ -Darstellung)

VS. 73, in das wir Löweit künstlich als BK. eingeführt hatten, bestätigte das Ergebnis unserer früheren Untersuchungen, nach denen dieses DS. selbst nach 10-wöchigem Schütteln bei dieser Temperatur unverändert bleibt. Ebensowenig wandelte sich jedoch auch der in den VS.en 70, 71 und 72 angesetzte Glauberit um. Die ihm zugehörigen LP.e liegen, wenn auch nur geringfügig, unter der Löweitkurve, weisen also bereits darauf hin, daß hier der Löweit dem Glauberit an Stabilität

Tabelle 5

Das System $\text{BeSO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 50°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm -Berechn.		Gew.-%		xm -Berechn.		
		% Be	% NH ₄	x	m	% Be	% NH ₄	x	m	
70†	25	33,13	21,21	33,74	5,33	43,08	50,33	48,15	0,46	1 : 1 : 0*
71†	20	30,02	22,87	37,72	5,71	42,66	51,36	48,91	0,42	1 : 1 : 0*
72†	27	21,31	36,67	57,79	4,85	41,62	52,72	50,18	0,39	1 : 1 : 0*
73†	61	21,82	33,90	55,27	5,29	37,51	47,49	50,17	1,16	1 : 1 : 2

überlegen ist. Die genaue Lage der beide DS.-Felder trennenden 2SL. ergab erst die Konstruktion der Polytherme.

Mit Hilfe der sieben von uns sichergestellten Isothermen lassen sich die Löslichkeitsverhältnisse und Existenzbedingungen der auftretenden Salze, wie es Abb. 5 in der xmt -Darstellung zeigt, für den gesamten bearbeiteten Temperaturbereich $0-100^\circ$ eindeutig festlegen. Der Übersichtlichkeit wegen sind von den das Rauminnere aufbauenden Einzelkörpern nur die Dreiphasensystemen mit je einer festen Phase entsprechenden Gebiete eingezeichnet. Die genaue xt -Lage der 2SL.n und 3SP.e wird aus Abb. 6 ersichtlich, welche die Grundprojektion des Raumkörpers darstellt. Der größte Teil des seinerzeit dem Löweit zugesprochenen Salz-mischungsgebiets ist

Stabilitätsbereich des Glauberits. Beide DS.e sind, wie die bei $x = 50$ strichpunktiert gezogene Gerade OR andeutet, oberhalb von 11° kongruent löslich, Glauberit als stabiles Salz allerdings erst oberhalb von 52° , dem Schnittpunkte von OR mit der Grenze LM

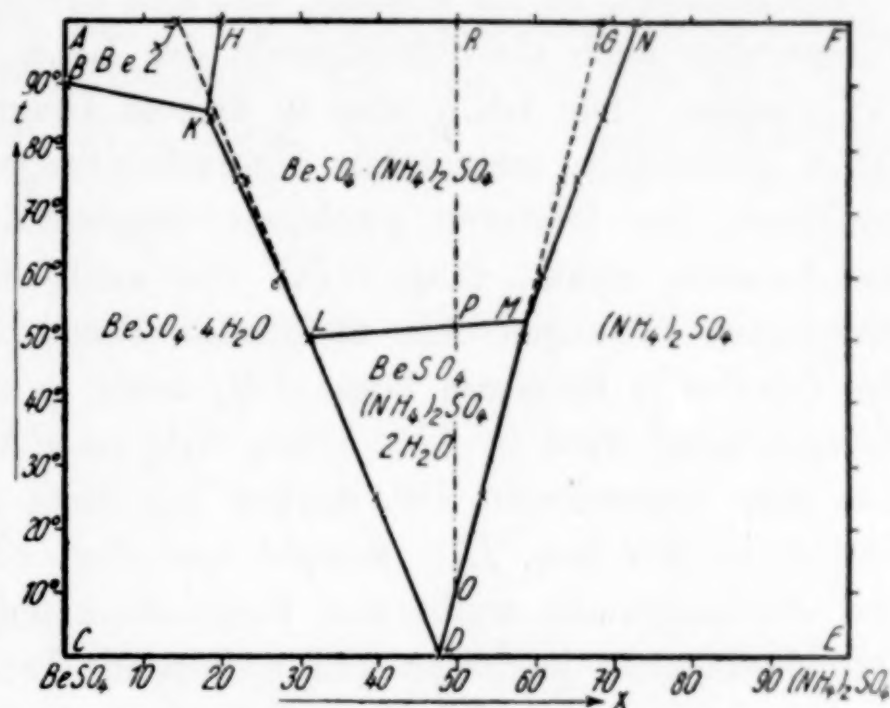


Abb. 6. Die Polytherme des Systems $\text{BeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ zwischen 0° und 100° (xt -Darstellung)

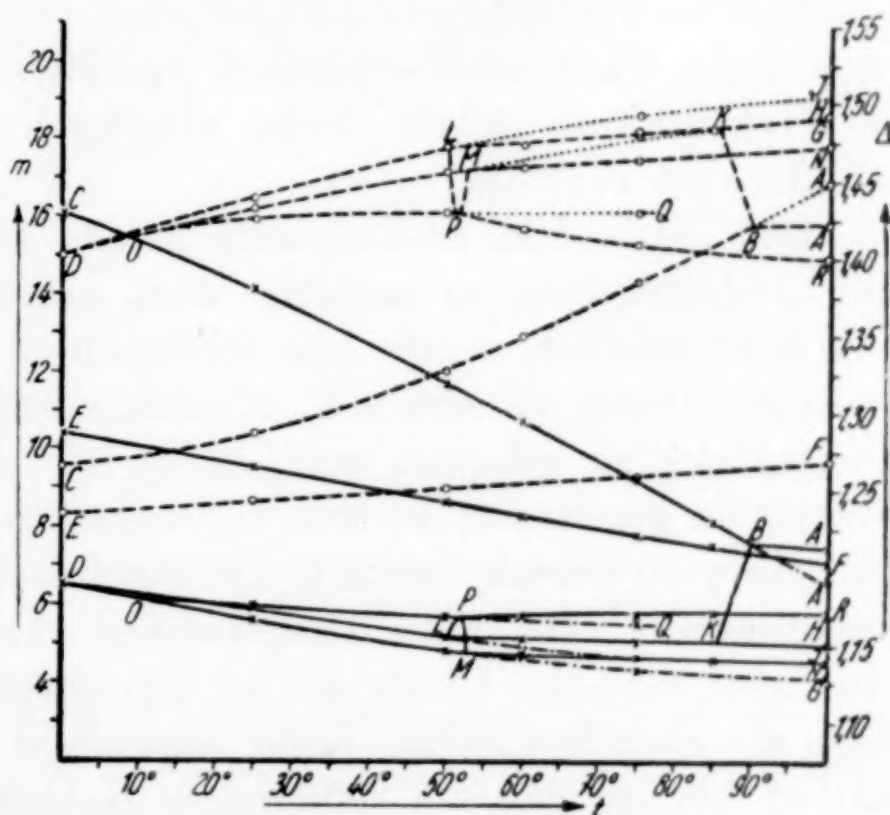


Abb. 7. Die Ein- und Zweisalzlinien des Systems $\text{BeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (mt - und Δt -Darstellung)

zwischen den beiden DS.-Feldern. Aus Abb. 7, welche den Wechsel der Verdünnung und der Dichte auf den Ein- und Zweisalzlinien veranschaulicht, ist zu ersehen, daß sich für den Punkt *P* die gleiche Temperatur auch als Schnittpunkt der LK.n und DK.n der beiden DS.e ergibt. Die LK.n sind in diesem Diagramm ausgezogen, die DK.n gestrichelt, metastabile Überschreitungen der ersteren strichpunktirt, der letzteren punktirt eingezeichnet. Die Löslichkeit des Löweits nimmt längs *OPQ* wie auch die Dichte der an ihm gesättigten Lösungen mit steigender Temperatur schwach zu, die des Glauberits hingegen längs *PR*, wenn auch nur geringfügig, ab. Entsprechend wird in Abb. 6 das NH_4 in *MN* und das Be4 in *LK* von dem wasserfreien DS. stärker zur Seite gedrängt als von dem Löweit in *MG* bzw. *LI*. Sowohl aus dem *x t*- wie auch dem *mt*- und Δt -Diagramm ergibt sich übereinstimmend für die vier 3 SP.e als Schnittpunkt je dreier 2 SL.n folgende Temperaturlage: *D* (NH_4 -Be 4—1:1:2) bei 0° , *L* (Be 4—1:1:2—1:1:0) bei $50,5^\circ$, *M* (NH_4 -1:1:2—1:1:0) bei $52,5^\circ$, *K* (Be 4—Be 2—1:1:0) bei $85,5^\circ$. Damit kommen wir zu dem überraschenden Ergebnis, daß der Löweit, dessen oberste Bildungstemperatur unseren ersten Untersuchungen nach weit oberhalb von 100° anzunehmen war, in Wirklichkeit schon dicht oberhalb von 50° seine Beständigkeit verliert.

Daß die in dem *x t*-Diagramm gerade 2 SL. *LPM* in der *mt*- und Δt -Darstellung so auffällig stark gekrümmt ist, wird durch Abb. 8 verständlich, welche alle Verdünnungs- und Dichteisothermen vereinigt. Damit die sich z. T. überschneidenden und überlagernden Kurvenbilder zu erkennen sind, haben wir sie in folgender Weise verschieden gezeichnet: 0° und 85° ausgezogen, 25° punktirt, 50° gestrichelt, 60° strichpunktirt, 75° strichzweipunktirt, $99,5^\circ$ zweistrichpunktirt. Bei allen Temperaturen wächst die Konzentration und damit auch die Dichte der an DS. gesättigten Lösungen, wenn ihnen die einfachen Sulfate gelöst beigemischt werden, zu den beiden 2 SP.en hin, so daß die keilförmigen Gebiete der Systeme, welche DS. als einzige feste Phase enthalten, in der *x mt*-Darstellung einen aufgewölbten Rücken, in der nahezu spiegelbildlichen $\Delta x t$ -Polytherme eine muldenförmige Vertiefung zeigen. Diese Höhenunterschiede muß die beiden DS.en gemeinsame Feldgrenze *LPM* in dem geringen Temperaturintervall von nur 2° mitmachen, und darauf ist ihre Hakenform in der Abb. 7 zurückzuführen.

In dem ternären System $\text{BeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ treten somit in dem Temperaturbereich $0-100^\circ$ als DS.e die dem Löweit und Glauberit entsprechenden, also $1:1:2$ und $1:1:0$ zusammengesetzten Verbindungen auf. Der NH_4 -Löweit läßt sich aus dem Be 4, der NH_4 -Glauberit aus dem Be 2 durch Ersatz je zweier Moleküle Hydratwasser durch ein Molekül NH_4 herleiten. Das Auftreten des als K-Salz unter 100° nicht existenzfähigen NH_4 -Be-Glauberits bringt die beiden Vb.n nach den bisher vorliegenden Befunden nicht zu erkennende entwässernde Wirkung des NH_4 s zum Ausdruck und entspricht den von D'Ans⁷⁾ beim Kalzium nachgewiesenen Gesetzmäßigkeiten: Auch hier verschieben sich die Existenzgebiete der DS.e, wenn man das K durch NH_4 ersetzt, gegen niedrigere Temperaturen hin, wobei gleichzeitig die Fel-

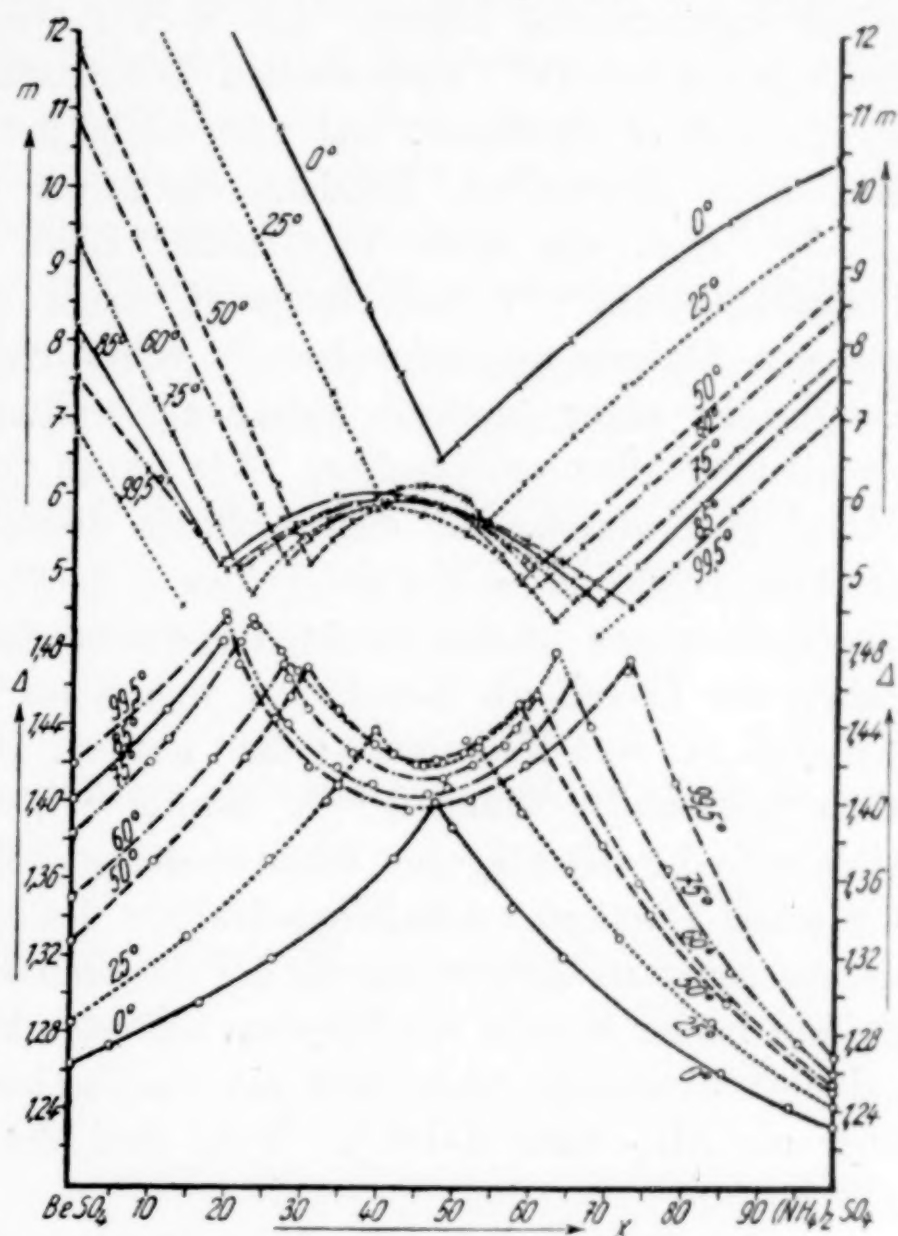


Abb. 8. Die $m x$ - und Δx -Isothermen des Systems $\text{BeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$

der der wasserhaltigen DS.e zusammenschrumpfen. Daß die unterste Bildungstemperatur des K-Be-Löweits³⁾ tiefer als die des gleichen NH_4 -DS.es¹⁾ liegt, widerspricht allerdings dem Verhalten der wasserhaltigen Ca-DS.e, von denen z. B. das Pentakalziumkaliumsulfat bis 30° , das NH_4 -Salz bis zu 17° hinunter stabil ist. Reiht man das Beryllium den Vb.n an, so bestätigt die Beständigkeit des NH_4 -Glauberits die von HÖLEMANN¹²⁾ ausgesprochene Vermutung, daß die $1:1:0$ -Verbindungen um so leichter gebildet werden, je kleiner der Radienquotient des Kationenpaares ist. Auch das Ausbleiben der Be-Langbeinite unter 100° läßt sich der eingangs gegebenen Zusammenstellung entsprechend

mit dem für ihre Bildung seiner Kleinheit wegen ungünstigen Radius des Berylliumatoms in Zusammenhang bringen. Ob sich diese Beziehungen auch in der DS.-Bildung des Bes mit dem Rubidium und Cäsium wiederfinden lassen, sie also auch keinen Langbeinit, Glauberit jedoch schon bei tiefen Temperaturen liefern, werden wir später experimentell klären. Als K-Salz erscheint der Langbeinit den von GRAHMANN²¹⁾ aufgestellten Schmelzdiagrammen nach wohl in den binären Systemen, und zwar nicht nur vom Beryllium, sondern auch Magnesium, Kalzium, Strontium und Blei. Da dieser DS.-Typ auch von allen Vb.n außer Eisen erhalten worden ist, vom Magnesium^{14, 22)} und Mangan¹⁵⁾ schon aus wäßriger Lösung, von den übrigen aus Schmelzen²³⁾, würde die Existenz des Be-K-Langbeinitis einer Analogie zwischen Beryllium, den Vb.n und den Erdalkalimetallen entsprechen. Wir haben jedoch früher³⁾ bereits darauf hingewiesen, daß der Nachweis dieses Be-DS.es wenig zuverlässig erscheint. — Von den beiden 1:1-DS.-Typen des Berylliums ist der Glauberit in den ternären Systemen der Vb. nur als Na-Cd-Salz⁵⁾, der Löweit als K-Salz nur vom Eisen¹⁷⁾ und Mangan¹⁵⁾, als NH₄-DS. nur vom Kadmium⁵⁾ gefaßt worden. Der sowohl vom Magnesium²⁴⁾, Eisen²⁵⁾, Mangan^{25, 26)}, Kupfer^{25, 27)} und Kadmium^{5, 28)} gebildete Na-Löweit hingegen fehlt wiederum beim Beryllium¹⁹⁾. Auch die schon erwähnten Alkalidoppelsulfate des Kalziums sind sämtlich anders zusammengesetzt als die des Berylliums, obwohl die einfachen Sulfate beider Metalle als Dihydrat auftreten können. Ein Ca-Löweit existiert überhaupt nicht und ein Ca-Glauberit nur als Na-, nicht aber als NH₄- oder K-DS.⁷⁾ Wohl sind die beiden letzteren vom

²¹⁾ W. GRAHMANN, Z. anorg. Chem. 81 (1913), 257.

²²⁾ J. D'ANS, Kali, verwandte Salze, Erdöl 9 (1915), 193; Die Lösungsgleichgewichte d. Syst. ozean. Salzablagerungen 1933, S. 151; S. M. LEVI, Z. physik. Chem. Abt. A 106 (1923), 93; A. u. H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. 189 (1930), 72.

²³⁾ F. R. MALLET, J. chem. Soc. London 77 (1900), 216; Proc. chem. Soc. 15 (1900), 227; Min. Mag. 12 (1899), 159; G. CALCAGNI u. D. MAROTTA, Gazz. chim. ital. 43 (1913), II, 386; 44 (1914), I, 494.

²⁴⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. 184 (1929), 77; Z. angew. Chem. 42 (1929), 1076; J. D'ANS, Die Lösungsgleichgewichte d. Syst. d. Salze ozean. Salzablagerungen 1933, S. 130.

²⁵⁾ A. u. H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. 179 (1929), 369.

²⁶⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. 183 (1929), 296.

²⁷⁾ J. KOPPEL, Z. physik. Chem. Abt. A 42 (1903), 1; 52 (1905), 385.

²⁸⁾ J. KOPPEL u. A. GUMPERS, Z. physik. Chem. Abt. A 52 (1905), 413.

Strontium²⁹⁾ bekannt, während Barium mit den Alkalisulfaten keine Verbindungen einzugehen scheint^{29, 30)}. Die Verbindungstypen, welche das Berylliumsulfat mit den Sulfaten der schweren Alkalimetalle bildet, lassen also eine engere Verwandtschaft des Berylliums weder zu den Vb.n noch den Erdalkalien erkennen. Wenn sich auch der NH_4 - und K-Glauberit beim Strontium wiederfinden, so zeigt sich die Sonderstellung des Berylliums den Erdalkalien gegenüber um so stärker in dem Fehlen jeglicher Analogie zwischen den Be- und Ca-Alkalidoppelsulfaten. Das einzige sichere Anzeichen, daß in der DS.-Bildung Beziehungen zu den Vb.n bestehen, ist die vor kurzem¹⁹⁾ von uns nachgewiesene Existenzfähigkeit eines Na-Be-Vanthoffits.

Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule danken wir verbindlichst für die Unterstützung dieser Arbeit.

²⁹⁾ M. BARRE, Compt. rend. 149 (1909), 292; Ann. chim. phys. [8] 24 (1911), 174.

³⁰⁾ C. L. WAGNER u. CHR. HAUFFEN, Kolloid-Z. 35 (1924), 166; G. CALCAGNI, Gazz. chim. ital. 42 (1912), II, 653; Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [5] 21 (1912), I, 484.

Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1939.

Über Natriumpolyphosphate

(II. Teil)

Von K. R. ANDRESS und K. WÜST

Mit 4 Abbildungen im Text

Die im ersten Teil dieser Abhandlung¹⁾ untersuchten Natriummetaphosphat-Natriumpyrophosphatschmelzen im Temperaturgebiet von Zimmertemperatur bis 650° C zeigten, daß innerhalb dieser Temperaturgrenzen nur ein Natriumpolyphosphat, nämlich die Verbindung $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, existiert.

Im vorliegenden zweiten Teil dieser Untersuchung sollte das Verhalten der NaPO_3 - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Schmelzen im Temperaturgebiet von 650° C bis etwa 1000° C aufgeklärt werden. Da jedoch die abgeschreckten „Hochtemperaturschmelzen“ amorphe Produkte darstellen, die nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren nicht untersucht werden können, mußte hier weitgehend die bereits im ersten Teil dieser Arbeit angewandte CaCl_2 -Titration, d. h. die Bestimmung des Kalziumbindevermögens, als Untersuchungsmethode herangezogen werden.

Im Laufe der Untersuchung wurde nun die Beobachtung gemacht, daß NaPO_3 - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Schmelzen (1 : 1), die von Temperaturen von 1000—1100° C abgeschreckt wurden, ein beträchtlich höheres Kalziumbindevermögen besitzen, als den Komponenten, die bei hoher Temperatur frei vorliegen sollten, entsprach. Dieses Verhalten der abgeschreckten Hochtemperaturschmelzen ließ vermuten, daß von einer bestimmten Temperaturgrenze an (650—660° C) in dem System NaPO_3 - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ nicht nur die Komponenten vorliegen, sondern daß sich infolge einer neuen Gleichwichtseinstellung wieder NaPO_3 - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Verbindungen mit Komplexbildungsvermögen bilden. Im Verlauf der Untersuchung konnte dieser Schluß weitgehend bestätigt werden.

¹⁾ K. R. ANDRESS u. K. WÜST, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 113.

I. Untersuchung der Schmelzen 1:1 über 600° C¹⁾a) Ca-Bindungsvermögen der abgeschreckten Schmelzen
im Temperaturgebiet von 600—950°

Ausgehend von der bereits erwähnten Beobachtung eines unerwartet hohen Kalziumbindevermögens der von hohen Temperaturen abgeschreckten Schmelze 1:1 wurde zunächst das Kalziumbindevermögen der $\text{NaPO}_3\text{--Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Schmelzen 1:1 im Gebiet 600° bis 950° C verfolgt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 und Abb. 1 wiedergegeben.

Ausführung der Versuche

Je 0,5 g Natriumtriphosphat, hergestellt aus Natriumhexametaphosphat und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ p. a. (Merck), wurden in einem Platintiegel im elektrischen Ofen auf Temperaturen von 600°, 635° usw. bis 950° C (Tabelle 1) erhitzt und dann rasch durch Eintauchen des Platintiegels in Wasser von 15—20° C abgeschreckt. Da die Schichtdicke nur etwa 1 mm und die Abkühlungszeiten weniger als 3 Sekunden betrugen, so mußte der kritische Temperaturbereich²⁾ der Triphosphatbildung von ungefähr 570—600° C sicher innerhalb eines Bruchteils von einer Sekunde durchlaufen werden, wie aus den entsprechenden Abkühlungskurven hervorgeht. Die Erhitzungszeiten betrugen bei Temperaturen bis 660° C etwa 120 Minuten, bei höheren Temperaturen 60 Minuten, was nach den Vorversuchen für die Gleichgewichtseinstellung als ausreichend zu betrachten war.

Tabelle 1

Temperatur ° C	Erhitzungsdauer Minuten	$\text{CaCl}_2/0,4100 \text{ g}$ cm^3	Ca-Wert ³⁾ g Ca ⁺⁺ /g
600	Ausgangsprodukt ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)	6,50	0,103
635	146	4,03	0,064
655	120	3,49	0,055
690	123	3,81	0,060
740	97	4,10	0,065
790	60	4,49	0,071
840	60	5,40	0,085
890	60	5,82	0,092
940	60	5,60	0,089

¹⁾ Unter „Schmelzen“ seien im folgenden die von verschiedenen Schmelztemperaturen abgeschreckten $\text{NaPO}_3\text{--Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Gemische mit dem dabei angegebenen molaren Mischungsverhältnis verstanden.

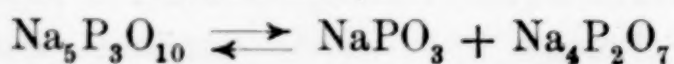
²⁾ Als kritischer Temperaturbereich für die $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Bildung kann das Gebiet von 570—610° C gelten, in dem Sinterung der Schmelze 1:1 eintritt, und die Triphosphatbildung erheblich rascher verläuft als unter dieser Temperaturgrenze.

³⁾ Definition, vgl. I. Teil dieser Arbeit.

Aus Abb. 1 ist folgendes zu entnehmen:

1. Wie bereits früher¹⁾ gezeigt wurde, zerfällt Natriumtriphosphat über 600° C in die Komponenten Natriummetaphosphat und Natriumpyrophosphat.

Diese thermische Dissoziation:



führt jedoch nicht zum vollkommenen Zerfall, sondern nur bis zu einem von der Temperatur stark abhängigen Gleichgewicht, das in besonderen Versuchen genauer erfaßt wurde und in Tabelle 2 und Abb. 2 dargestellt ist.

Tabelle 2

Temperatur ° C	CaCl ₂ /0,4100 g cm ³ ³⁾	Na ₅ P ₃ O ₁₀ ²⁾ %	Temperatur ° C	CaCl ₂ /0,4100 g cm ³	Na ₅ P ₃ O ₁₀ ²⁾ %
600	6,50	100	630	4,54	69,9
610	6,30	99,2	640	4,01	57,9
620	5,36	85,5	655	3,49	43,5

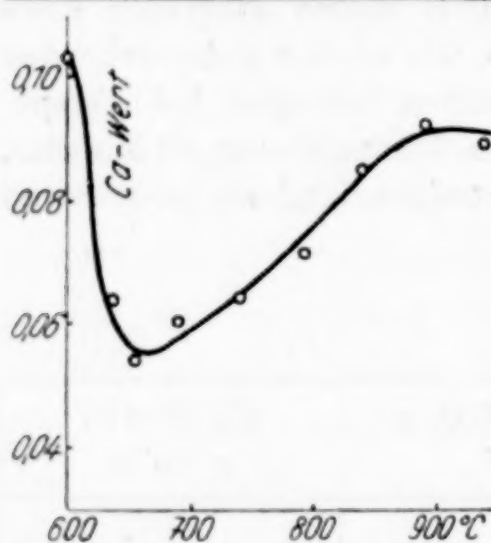


Abb. 1. Ca-Bindevermögen von Na₅P₃O₁₀ über 600° C

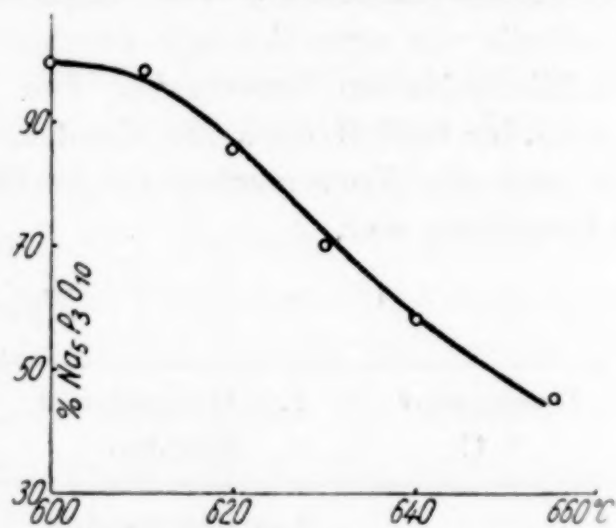


Abb. 2. Thermisches Dissoziationsgleichgewicht: Na₅P₃O₁₀ ⇌ NaPO₃ + Na₄P₂O₇

2. Über etwa 660° C beginnt die Ausbildung eines neuen Gleichgewichts zugunsten einer oder mehrerer Verbindungen mit kalziumbindenden Eigenschaften, wie sich aus dem Wiederanstieg des Kalziumbindevermögens ergibt, das bei 900° C ein zweites Maximum erreicht.

Man könnte auch daran denken, den Wiederanstieg der Ca-Werte über 660° C mit einer Veränderung des Metaphosphat-Anteils der dissoziierten Schmelzen in Zusammenhang zu bringen.

¹⁾ Diese Arbeit I. Teil, I. c.

²⁾ Die Na₅P₃O₁₀-Gehalte wurden Eichkurven, vgl. weiter unten, entnommen.

³⁾ Diese Werte lassen sich unter Berücksichtigung der CaCl₂-Konzentration (vgl. S. 204) leicht in die entsprechenden Ca-Werte umrechnen.

Nach den in Tabelle 3 wiedergegebenen Versuchen an reinem Metaphosphat kann ein solcher Einfluß jedoch nicht in Betracht kommen.

Tabelle 3
(Erhitzungsdauer 30 Minuten)

Temperatur ° C	CaCl ₂ /0,4100 g cm ³	Ca - Wert g Ca ⁺⁺ /g	Temperatur ° C	CaCl ₂ /0,4100 g cm ³	Ca - Wert g Ca ⁺⁺ /g
620	8,20	0,129	900	8,19	0,129
700	8,23	0,129	1000	8,24	0,130
750	8,27	0,130	1100	8,24	0,130
840	8,27	0,130			

Für das Vorliegen einer neuen Gleichgewichtseinstellung im System NaPO₃–Na₄P₂O₇ im Temperaturbereich über 660° C sprechen ferner zahlreiche Vorversuche zur Ermittlung der für die Gleichgewichtseinstellung ausreichenden Erhitzungszeiten, wobei sich eine deutliche Abhängigkeit des Ca-Bindevermögens der abgeschreckten Schmelzen von der Schmelzdauer ergab.

b) Hygroskopizitätsmessungen

Auch die im folgenden angegebenen Hygroskopizitätsmessungen bestätigen die Tatsache, daß im Temperaturgebiet über 660° die Schmelzen 1:1 eine andere molekulare Zusammensetzung haben müssen als unterhalb dieser Temperaturgrenze, da die von hoher Temperatur abgeschreckten Produkte stärker hygroskopisch waren.

Ausführung der Versuche

In einem Platintiegel (unterer Durchmesser 20 mm, oberer Durchmesser 23 mm, Höhe 32 mm) wurden je 1,0000 g Metaphosphat + Pyrophosphat (1:1) bei verschiedenen Temperaturen 60–120 Minuten geschmolzen und anschließend abgeschreckt.

Der Platintiegel wurde im offenen Wägegglas über 30% iger Schwefelsäure im Exsikkator sich selbst überlassen. Der Exsikkator stand in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf 23° ± 0,4° eingestellt war. Nach

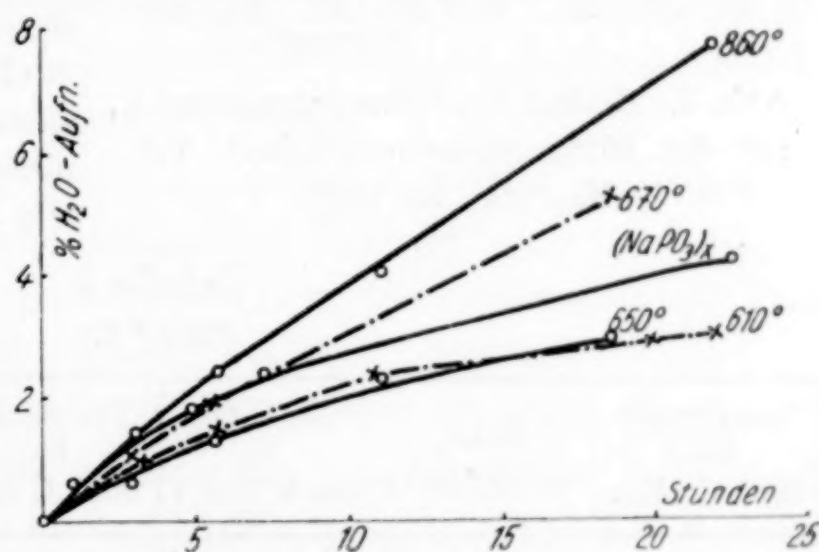


Abb. 3. Hygroskopizität von Triphosphat, Metaphosphat¹⁾ und Schmelzen 1:1, die bei 650, 670, 860° C abgeschreckt wurden

¹⁾ Das glasige „Hexametaphosphat“ ist hier mit (NaPO₃)₆ bezeichnet, da außer dem Polymeren (NaPO₃)₆ wahrscheinlich noch höhere Polymere vorliegen.

verschiedenen Versuchszeiten wurde das Wägegias mit dem Platintiegel rasch aus dem Exsikkator herausgenommen und nach Verschließen die Wasseraufnahme durch Wägung bestimmt. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Parallelversuchen betrugen im Mittel 0,3—0,5%. Das Ergebnis zeigt Abb. 3.

c) **Beeinflussung der Bildungsgeschwindigkeit von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ bei 600° durch den Erhitzungsgrad der abgeschreckten Schmelzen**

Die aus obigen Versuchen hervorgehende chemische Veränderlichkeit des Systems $\text{NaPO}_3\text{--Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1:1) bei sehr verschiedenen Schmelztemperaturen mußte vermutlich auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Natriumtriphosphatbildung bei 600° einen Einfluß ausüben. Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs wurden zwei Temperreihen mit Schmelzen (1:1), die von $840\text{--}850^\circ\text{C}$ bzw. 1050°C abgeschreckt waren, aufgenommen.

Ausführung der Versuche

Jeweils 0,7362 g eines äquimolekularen $\text{NaPO}_3\text{--Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Gemisches wurden im Platintiegel bei $840\text{--}850^\circ\text{C}$ bzw. 1050°C im elektrischen Ofen bis zur

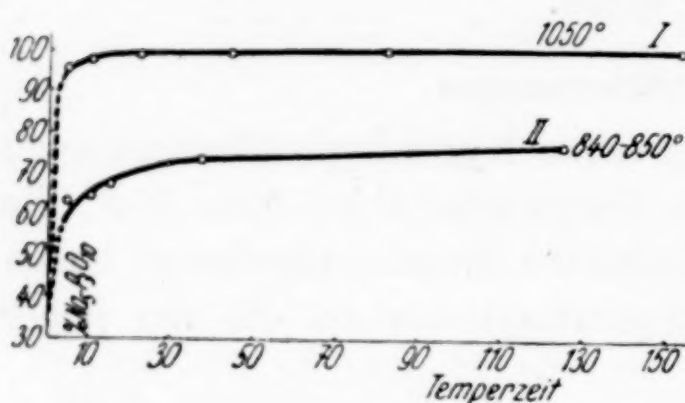


Abb. 4. Einfluß der Schmelztemperatur auf die Bildungsgeschwindigkeit von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ bei 600°

Erreichung des Gleichgewichts geschmolzen und innerhalb von 2 bis 3 Sekunden auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Die so erhaltenen Produkte wurden bei 600°C im Temperofen¹⁾ verschieden lang erhitzt. Unter Verwendung von Eichkurven konnte aus den Ca-Werten der getemperten und abgeschreckten Proben der $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Gehalt bestimmt werden. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 und 5 sowie in Abb. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4
(1050°C)

Temperzeit bei 600°C Min.	CaCl_2 $\text{cm}^3/0,4100\text{ g}$	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ % nach Tab. 7	Temperzeit bei 600°C Min.	CaCl_2 $\text{cm}^3/0,4100\text{ g}$	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ % nach Tab. 7
n. getempert	5,54	—	44	6,46	99,5
5	6,07	95,7	82	6,50	100,0
10	6,26	97,8	154	6,54	100,0
22	6,38	99,0			

Aus Abb. 4 ist folgendes zu ersehen: Die $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Bildung bei 600° , als Reaktion im festen Zustand, verläuft innerhalb der ersten 5 Minuten erstaunlich schnell. Die Schmelzen, die von

¹⁾ Diese Arbeit I. Teil, I. c.

Tabelle 5
(840—850° C)

Temperaturzeit bei 600° C Min.	CaCl ₂ cm ³ /0,4100 g	Na ₅ P ₃ O ₁₀ % nach Tab. 7	Temperaturzeit bei 600° C Min.	CaCl ₂ cm ³ /0,4100 g	Na ₅ P ₃ O ₁₀ % nach Tab. 7
n. getempert	3,58	—	37	4,72	73,8
5	4,23	63,3	125	4,90	76,8
10	4,30	64,6	266	5,28	84,2
15	4,43	67,7	15 ^b 35'	5,59	89,0

1050° C abgeschreckt werden (Kurve I) liefern bereits in 5 Minuten ein etwa 95% iges Produkt. Die Triphosphatbildung ist hier jedoch erst nach 40—50 Minuten vollständig. Die von 840—850° C abgeschreckten Schmelzen (Kurve II) zeigen dagegen ein beträchtlich geringeres Reaktionsvermögen zur Triphosphatbildung. Nach 5 Minuten wurden hier erst etwa 65% Na₅P₃O₁₀ gebildet. Die Reaktion schreitet nach 20 Minuten Temperaturzeit infolge wachsender Diffusionshemmung nur noch sehr langsam weiter, so daß erst nach etwa 15 Stunden ein 89% iges Produkt erhalten wurde.

Aus diesem unterschiedlichen Verhalten der Schmelzen, dessen Ursache nicht näher untersucht werden konnte, muß ebenfalls wieder gefolgert werden, daß bei verschiedenen Temperaturen verschiedene chemische Systeme vorliegen. Grundsätzlich waren für die beträchtlich erhöhte Triphosphatbildung der bei 1050° C abgeschreckten Schmelzen gegenüber der bei 840—850° C abgeschreckten Produkte folgende Ursachen in Erwägung zu ziehen:

1. Das Metaphosphat liegt in den von 1050° C abgeschreckten Schmelzen in einem reaktionsfähigeren Zustand vor.
2. Bei höheren Temperaturen bilden sich äußerst labile Phosphate, die bei 600° C sehr schnell Na₅P₃O₁₀ bilden.
3. Beide Möglichkeiten 1. und 2. überlagern sich.

Aus dem Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten im Schmelzfluß von Hexametaphosphat¹⁾ und NaNO₃²⁾ geht hervor, daß Natriummetaphosphat bei 660° bis etwa 1100° C in Na⁺ und (PO₃)_x dissoziiert ist, wobei der Polymerisationsgrad annähernd konstant bleibt, da der Temperaturfaktor der spezifischen Leitfähigkeit konstant ist.

¹⁾ K. ARNDT u. A. GESSLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 14 (1908), 662; K. ARNDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 40 (1907), 3612.

²⁾ R. LORENZ u. H. T. KALMUS, Z. physik. Chem. 59 (1907), 17; H. M. GOODWIN u. MAILEY, Physic. Rev. 26 (1908), 33; F. M. JÄGER u. B. KAMPA, Z. anorg. allg. Chem. 113 (1920), 49.

Die unter 2. diskutierte Möglichkeit scheint daher ausschlaggebend für das unterschiedliche Reaktionsvermögen hinsichtlich der Natriumtriphosphatbildung aus Natriummetaphosphat und Natriumpyrophosphat zu sein. Für eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit der von hohen Temperaturen abgeschreckten Schmelzen sprechen außer dem Kalziumwert auch die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen. Abgeschreckte Schmelzen, die kurzzeitig, z. B. nur 1 Minute, bei 600° C getempert wurden, ergaben nämlich ein ausgeprägtes Triphosphatdiagramm.

d) Die Bildungsgeschwindigkeit von Triphosphat im Temperaturgebiet von 610—570°

Um die Bildungsgeschwindigkeit des Triphosphats im Temperaturgebiet von 610—570° C innerhalb der ersten Temperzeiten näher zu untersuchen, wurde folgendermaßen verfahren: Je 4,0000 g eines äquimolekularen Gemisches von NaPO_3 - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1:1) wurden in einem Platintiegel im elektrischen Tiegelofen bei 850—900° C 12 Minuten lang geschmolzen und dann verschieden rasch auf 530° C bzw. 580° C abgekühlt. Nach dem Erreichen der Endtemperaturen wurden die Produkte rasch abgeschreckt und das Ca-Bindevermögen bestimmt. Die Zeit, in der das optimale Temperaturgebiet von 610—570° C, das im wesentlichen für die Triphosphatbildung bei kurzen Temperzeiten in Frage kommt, durchlaufen wurde, konnte aus den entsprechenden Abkühlungskurven bestimmt werden. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Platin-Platinrhodium-Thermoelementes, das direkt in die Schmelze eintauchte, so daß Verzögerungen in der Temperatureinstellung sicher vermieden waren. Das Versuchsergebnis zeigt Tabelle 6. Die Erhitzungsdauer bei 875° C betrug 12—13 Minuten.

Tabelle 6

Endtemperatur ° C	Gesamt- abkühlungs- zeit von 875° bis Endtemp. Minuten	Abkühlungs- zeit von 610—570° C Sekunden	CaCl_2 $\text{cm}^3/0,4100 \text{ g}$	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ %	
				I	II
520	2	15	3,70	48,8	61,0
535	21	160	4,10	60,2	69,5
535	19	180	4,08	59,8	68,9
535	34	270	4,20	62,8	71,3
585	16	180	3,93	55,9	65,9

In der letzten Spalte der Tabelle 6 ist bei I die untere, bei II die obere Grenze des Triphosphatgehaltes angegeben. Eine genaue Festlegung des $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Gehaltes war hier aus dem Grunde nicht möglich, weil das Verhältnis des Hexametaphosphatgehaltes zum Trimetaphosphatgehalt der abgekühlten Produkte nicht ermittelt werden konnte.

Die in Tabelle 6 angegebenen Triphosphatgehalte liegen nach unseren Erfahrungen besonders bei den tieferen „Endtemperaturen“

(520—535°) näher bei den Werten der Spalte II, da die Umwandlung von Hexametaphosphat in diesem Temperaturbereich rasch verläuft.

Die zur Auswertung der Ca-Werte herangezogenen Eichkurven (Tabelle 7 und 8) beziehen sich nämlich nur auf das Dreikomponentensystem $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Hexametaphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ bzw. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $(\text{NaPO}_3)_3$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Aus Tabelle 6 ist zu erkennen (vgl. Versuch 1), daß die Triphosphatbildung im Temperaturbereich 570—610° C bis zu einem bestimmten Prozentgehalt außerordentlich rasch verläuft, denn innerhalb 15 Sekunden sind bereits 49—61% Triphosphat gebildet.

Aus diesen Versuchen errechnen sich bei einer Abschreckdauer von 2—3 Sekunden von 875° C auf Zimmertemperatur für das Durchlaufen des kritischen Temperaturintervalls von 570—610° C etwa 0,3 Sekunden. Durch gradlinige Extrapolation der Kurve II Abb. 4 (Zeitkoordinate logarithmisch aufgetragen) findet man hieraus einen ungefähren Triphosphatgehalt der in 2—3 Sekunden abgeschreckten Produkte von etwa 10—20%¹⁾. Man erkennt hieraus, daß vollkommen triphosphatfreie Produkte auch bei kürzesten Abkühlungszeiten geschmolzener NaPO_3 — $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Gemische kaum zu erhalten sind²⁾. Zur Beurteilung von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von in dünner Schicht abgeschreckten Schmelzen (1:1), die kein Triphosphatmuster liefern (man erkennt nur Pyrophosphatlinien und diffuse Ringe), muß berücksichtigt werden, daß eine erhebliche Triphosphatmenge vom glasigen Metaphosphat bzw. von den bei höherer Temperatur vorliegenden amorphen NaPO_3 — $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Verbindungen gelöst wird, so daß dieses im Pulverdiagramm nicht zum Ausdruck kommt.

Analysenmethode

Da bei Anwendung der nephelometrischen Titration der Triphosphatgehalt der Schmelzen 1:1 nicht genau proportional dem Ca-Wert verläuft, wurden zur genauen Ermittlung der Triphosphatgehalte Eichkurven für je

¹⁾ Die während des Abschreckens sich bildende Triphosphatmenge kann bei der Gleichgewichtsuntersuchung (Tabelle 2) vernachlässigt werden. Eine größere zusätzliche Triphosphatbildung beim Abschrecken tritt nur dann ein, wenn keine größeren Mengen von Triphosphat in den Schmelzen vorhanden sind, da die Reaktionsgeschwindigkeit nach Abb. 4 stark mit steigendem $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Gehalt abnimmt.

²⁾ Nach der im B. P. 378 345 (1932), gegebenen Vorschrift, wonach Phosphat-Schmelzen in einer Schichtdicke von etwa 1,2 cm auf einer kalten Metallunterlage erkalten gelassen werden, dürften hiernach in den erhaltenen Produkten erhebliche Mengen Natriumtriphosphat vorliegen.

Tabelle 7

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ g	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ g	$(\text{NaPO}_3)_x$ g	CaCl_2 $\text{cm}^3/0,4100 \text{ g}$	Ca-Wert g Ca^{++}/g
0,0000	0,2963	0,1137	2,40	0,038
0,0500	0,2602	0,0998	2,64	0,042
0,1000	0,2241	0,0859	3,02	0,048
0,1500	0,1879	0,0721	3,32	0,052
0,2000	0,1518	0,0582	3,74	0,059
0,2500	0,1157	0,0443	4,11	0,065
0,3000	0,0796	0,0304	4,60	0,073
0,3500	0,0434	0,0166	5,32	0,084
0,4100	0,0000	0,0000	6,50	0,103

Tabelle 8

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ g	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ g	$(\text{NaPO}_3)_3$ g	CaCl_2 $\text{cm}^3/0,4100 \text{ g}$	Ca-Wert g Ca^{++}/g
0,0000	0,2963	0,1137	1,63	0,026
0,0500	0,2602	0,0998	1,92	0,030
0,1000	0,2241	0,0859	2,33	0,037
0,1500	0,1879	0,0721	2,86	0,045
0,2000	0,1518	0,0582	3,14	0,050
0,2500	0,1157	0,0443	3,68	0,058
0,3500	0,0434	0,0166	5,08	0,080
0,4000	0,0073	0,0027	5,16	0,097
0,4100	0,0000	0,0000	6,50	0,103

drei Komponenten aufgestellt. Für die bei 600°C getemperten und abgeschreckten Produkte wurde hierzu der Ca-Wert in Abhängigkeit von dem Gehalt an $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Hexametaphosphat, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Metaphosphat und Pyrophosphat im Verhältnis der Verbindung $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) bestimmt. Das Verfahren der Bestimmung des Triphosphatgehaltes der 1:1-Schmelzen aus dem Ca-Wert allein ist deswegen zulässig, weil die drei Komponenten einerseits durch die Reaktionsgleichung miteinander verbunden sind, andererseits ihre Summe stets 100% beträgt. Bei Produkten, die an Stelle von Hexametaphosphat Trimetaphosphat enthalten, muß eine Eichkurve für die Komponenten $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $(\text{NaPO}_3)_3$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ angewandt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 und 8 enthalten. Aus den jeweils bestimmten Ca-Werten konnte mittels der Eichkurven unmittelbar der zugehörige Natriumtriphosphatgehalt abgelesen werden. Die Titration wurde stets mit $0,4100 \text{ g}/25 \text{ cm}^3$ bei $18\text{--}20^\circ \text{C}$ ausgeführt. Die Konzentration der verwendeten CaCl_2 -Lösung betrug $0,161 \text{ m Ca}^{++}$. Titriert wurde bis zu einer Trübung, die 15–30 Skalenteilen des Pulfrich-Photometers entsprach.

Eine weitere Veröffentlichung über Polyphosphate ist in Aussicht genommen.

Darmstadt, Chemisch-Technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1939.

Verbindungen von Zinksalzen mit Chinolin

Von TSING-LIEN CHANG

Während zahlreiche anorganische Salze mit Pyridin Komplexe bilden, kennt man verhältnismäßig wenige Chinolinkomplexe, weil Chinolin ein größeres Molekylvolumen, schwächere Basizität und ein kleineres Dipolmoment¹⁾ als Pyridin besitzt. Von den Zinksalzen bilden die mit dem einwertigen Anion $X = \text{Cl, Br, I}$ oder CNS Chinolinkomplexe von der allgemeinen Formel $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, aber das Azetat bildet $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}^2)$. In dieser Untersuchung wird die Reaktion einer Anzahl anderer Zinksalze mit Chinolin geprüft. Es wird gefunden, daß sich das Nitrat, wie man von einem Analogon des Halogenids erwartet, mit Chinolin auch im Molenverhältnis 1:2 verbindet. Das Propionat und Benzoat — analog dem Azetatkompex und dem Cupribenzoatchinolin³⁾ — verbinden sich mit Chinolin im Molenverhältnis 1:1. Das Sulfat abweichend vom Merkurikomplex $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^4)$, das Formiat, n-Butyrat, n-Valeriat und n-Capronat bilden alle Chinolinkomplexe vom Molenverhältnis 2:1. Andererseits reagieren das Fluorid, Cyanid, Cyanat, Karbonat, Oxalat und Orthophosphat unter gewöhnlichen Umständen nicht mit Chinolin.

Experimenteller Teil

Das im folgenden Versuch gebrauchte Chinolin ist ein synthetisches Produkt von Siedepunkt 235—237°. Die gewöhnlicheren Zinksalze sind reine Handelsreagenzien, während die anderen entweder durch die Einwirkung der entsprechenden Säuren auf Zinkkarbonat oder durch doppelte Umsetzung zwischen Alkalisalzen und Zinkchlorid dargestellt werden.

¹⁾ M. A. G. RAU u. B. N. NARAYANASWAMY, Z. physik. Chem. Abt. B 26 (1934), 23.

²⁾ „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“, 8. Auflage, System Nr. 32, S. 265—271 (1924).

³⁾ D. B. BRIGGS, H. SAENGER u. W. WARDLAW, J. chem. Soc. London 1931, 2552.

⁴⁾ „Beilsteins Handbuch der organischen Chemie“, 4. Auflage, 20 (1935), 346.

Als allgemeine Methode zur Darstellung der Chinolinkomplexe der Zinksalze, läßt man das Salz oder sein Hydrat mit einem Überschuß von Chinolin bei 100—120° reagieren. Man benutzt das überschüssige Chinolin zur Kristallisation des gebildeten Komplexes. Die Kristalle werden nach der Ausscheidung, wenn sich die Lösung abgekühlt hat, auf Filterplatten abgesaugt und mit geeignetem Lösungsmittel gewaschen. Eine Ausnahme bildet der Sulfatkomplex, der in Chinolin unlöslich ist und daher nur in Form von Pulver erhalten werden kann.

Zur Bildung der verschiedenen Komplexe sind die Mengenverhältnisse der zusammenzubringenden Komponenten in Tabelle 1 angegeben. Für die Komplexe Nr. I, III und IV werden anhydrische Zinksalze gebraucht und für die anderen die Dihydrate. Als Waschmittel wird Azeton für Nr. III und IV, 10% Chinolin in Äther für Nr. VI und reiner Äther für die anderen benutzt.

Tabelle 1
Darstellung und Analyse

Nr.	Verbindung	cm ³ Chinolin gebraucht für 10 g Zinksalz	Ausbeute g	% Zn	
				gefunden	berechnet
I	Zinknitratdichinolin	40	15	14,69	14,60
II	Zinkpropionatchinolin . . .	20	10	19,08	19,19
III	Zinkbenzoatchinolin	30	8	14,93	14,97
IV	Dizinksulfatchinolin	8	14	29,10	28,93
V	Dizinkformiatchinolin . . .	25	10	29,73	29,72
VI	Dizink(n-)butyratchinolin .	5	5	21,59	21,50
VII	Dizink(n-)valeriatchinolin .	5	5	19,60	19,68
VIII	Dizink(n-)capronatchinolin .	10	5	18,11	18,15

Tabelle 1 enthält auch die Ergebnisse der Analyse. Der Gehalt an Zink wird durch Glühen als ZnO bestimmt. Eine Ausnahme ist der Fall des Sulfatkomplexes, wobei das Zink in Form von Zinkammoniumphosphat bestimmt wird. Die Komplexe, die organische Radikale enthalten, werden zuerst mit einigen Tropfen Salpetersäure zersetzt und dann sehr vorsichtig erhitzt, damit kein Verlust durch Entflammung verursacht wird. Jeder Wert in der Spalte „% Zn gefunden“ ist der Mittelwert von 2 oder 3 verschiedenen Bestimmungen, die innerhalb 0,1% miteinander übereinstimmen.

Im Falle des Nitrat- und Sulfatkomplexes wird auch der Gehalt an Chinolin festgestellt. Da dieses azidimetrisch mit Methylorange als Indikator ziemlich genau bestimmt werden kann¹⁾, wird der Komplex mit Wasser zersetzt, erwärmt und schnell mit Salzsäure bekannter Normalität bis zur deutlich rötlichen Färbung titriert. Für den Nitratkomplex wird gefunden: 57,0% Chinolin, berechnet: 57,70%; für den Sulfatkomplex, gefunden: 28,4%, berechnet: 28,57%. Außerdem wird der Gehalt an Schwefel in der Sulfatverbindung in Form von Bariumsulfat bestimmt. Gefunden: 14,24% S, berechnet: 14,18%.

Die wichtigeren Eigenschaften der gebildeten Komplexe sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Außerdem werden sie mehr oder weniger von gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln wie Alkohol,

Tabelle 2
Eigenschaften

Nr.	Formel	Form (farblos, geruchlos)	Schmelzpunkt (zersetzt)	Wirkung von Wasser
I	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	kurze Säulen	185°	zersetzt
II	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	kurze hexagonale Säulen	145°	„
III	$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	kristallisches Pulver	185°	unlöslich
IV	$2\text{ZnSO}_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	Pulver	—	zersetzt
V	$2\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	kristallische Körnchen	130°	wenig löslich
VI	$2\text{Zn}(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	glänzende, weiche Nadeln	153°	zersetzt
VII	$2\text{Zn}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{COO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	„	148°	„
VIII	$2\text{Zn}(\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	„	145°	unlöslich

Azeton und Äther zersetzt. Die Wirkung nimmt in der erwähnten Ordnung ab. Davon sind Ausnahmen: der Sulfatkomplex, der stabil gegen alle drei ist, der Formiatkomplex, stabil gegen Äther und der Benzoatkomplex, wenig löslich in Azeton. Darauf muß man beim Waschen des Produktes achten. Ferner sind alle diese Komplexe mit Ausnahme der Sulfatverbindung ziemlich löslich in kaltem, und sehr löslich in heißem Chinolin.

¹⁾ „Allen's Commercial Organic Analysis“, 5th edition, Vol. 5 p. 656, Blackiston, 1927.

Ergebnisse

Faßt man die Ergebnisse dieser Untersuchung mit den oben zitierten zusammen, so kennt man die Chinolinverbindungen der Zinksalze wie folgt:

Klasse 1 von der Formel $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, wobei $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{CNS}$,
 Klasse 2 von der Formel $\text{ZnX}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, wobei $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}, \text{C}_2\text{H}_5\text{COO},$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO},$

Klasse 3 von der Formel $2\text{ZnX}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, wobei $\text{X} = \frac{1}{2}\text{SO}_4, \text{HCOO},$
 $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{COO}, \text{n-C}_4\text{H}_9\text{COO}, \text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{COO}$ ist,
 und ZnX_2 nicht reagierend mit $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, wobei

$\text{X} = \text{F}, \text{CN}, \text{CNO}, \frac{1}{2}\text{CO}_3, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4, \frac{1}{3}\text{PO}_4$ ist.

Im allgemeinen neigen die Schwermetalle in Verbindung mit einem starken Anion zur Verstärkung der Affinität durch Einbeziehung neutraler Stoffe in die Komplexbildung¹⁾. Je stärker das Anion ist, mit dem sich das Metall verbindet, desto mehr neutrale Molekeln kann das Metall binden. Dieses Prinzip zeigen die Chinolinverbindungen der Zinksalze ganz deutlich. Das Zinksalz der starken Säure verbindet sich mit mehr Chinolin, nämlich 2 Mole pro Mol Salz; dasjenige der schwachen Säure mit weniger Chinolin, nämlich 1 Mol pro 1 oder 2 Mole Salz, oder gar nicht. Die Mehrwertigkeit des Anions unterdrückt die Neigung zur Komplexbildung.

Zusammenfassung

Es werden eine Anzahl Chinolinverbindungen der Zinksalze dargestellt, nämlich: Zinknitratdichinolin, Zinkpropionatchinolin, Zinkbenzoatchinolin, Dizinksulfatchinolin, Dizinkformiatchinolin, Dizink(n-)butyratchinolin, Dizink(n-)valeriatchinolin und Dizink(n-)capronatchinolin.

Den Herren Vize-Rektor Prof. Dr. K. C. CHU und Dekan Prof. Dr. C. C. YUNG der Kwang-Hua-Universität zu Shanghai, die ihre Laboratoriumsmittel mir zur Verfügung gestellt haben, spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus. Herzlich danke ich auch Herrn Prof. Dr. E. H. RIESENFELD in Stockholm, der das Manuskript vor der Veröffentlichung durchgelesen hat.

¹⁾ Vgl. F. EPHRAIM, „A Text-Book of Inorganic Chemistry“, 2nd English edition, p. 551, Gurney 1934.

Kunming (China), National Research Institute of Chemistry, Academia Sinica, Januar 1939.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1939.

Über den thermischen Zerfall der Ammoniumchromate

Von KURT FISCHBECK und HELMUT SPINGLER

Mit 10 Abbildungen im Text

I. Allgemeines

Die spontane Zersetzung von Kristallarten ist in ihrem Ablauf häufig nicht nur vom Zustand des betreffenden Körpers selbst, sondern auch von der Art der entstehenden Reaktionsprodukte abhängig. Bei Karbonaten, Hydraten auf der einen Seite, bei Oxalaten, Aziden usw. auf der anderen Seite erfolgt die Zersetzung bevorzugt an den Stellen der Kristalle, an denen die Reaktion bereits eingesetzt hat. Diese Wirkung ist zum Teil in dem Sinne aufgefaßt worden, daß wegen der leichteren Kristallisation des Reaktionsproduktes an bereits vorhandenen Keimen desselben die Reaktion sich dort mit geringeren Hemmungen abspielt, wo solche Keime vorhanden sind, als sie an denjenigen Stellen der Oberfläche einsetzt, die noch nicht mit kristallisiertem Reaktionsprodukt bedeckt sind. Es würde sich hiernach um eine Art von Passivität der Oberfläche an keimfreien Stellen handeln, die durch spontane Keimbildung beseitigt werden kann. Außer dieser, eine Übersättigung als Reaktionshemmung beseitigenden Katalyse des Zerfalls durch die Reaktionsprodukte kann eine unmittelbare Beschleunigung des Zerfalls von den Reaktionsprodukten ausgeübt werden, derart, daß der zerfallende Kristall in der Berührungszone aufgelockert wird¹⁾.

Bei den unter Wärmeaufnahme zerfallenden Kristallen, den Karbonaten, Hydraten usw. können an sich beide Einflüsse vorliegen. Denn hier ist außer einer direkten katalytischen Wirkung die Möglichkeit gegeben, daß durch Anreicherung der Reaktions-

¹⁾ Wie sehr katalytische Effekte des Reaktionsvermögens von Kristalloberflächen beeinflussen können, zeigen eigene Versuche über die Verdampfungsgeschwindigkeit von NH_4Cl , das im Hochvakuum in Abwesenheit von Wasserdampf nicht verdampfen kann. Den Weg in die Gasphase finden die NH_3 - und HCl -Moleküle nur über die wäßrige Adsorptionsschicht.

produkte in der Oberfläche eine Übersättigung zustande kommen, welche zur Unterbindung des weiteren Zerfalls führt. Bei den unter Wärmeabgabe zerfallenden Stoffen dagegen ist eine solche Gegenreaktion infolge der Unbeständigkeit derartiger Körper ausgeschlossen. Eine Rückbildung des Bleiazids z. B. aus Blei und Stickstoff wird auch dann nicht eintreten, wenn diese Zerfallsprodukte in übersättigter Lösung in der Adsorptionsschicht auf dem Azid vorliegen.

Wenn sich daher bei stark exotherm zerfallenden Kristallarten zeigt, daß der Zerfall an den sogenannten Zwischenflächen zwischen Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt schneller erfolgt, als er an den bis dahin keimfreien Stellen spontan einsetzt, dann kann es sich nur um die an zweiter Stelle genannte katalytische Wirkung handeln und die Annahme einer besonderen Wirkung zweier Kristallarten aufeinander in der Berührungsfläche ist nicht zu umgehen.

Um durch Versuche weitere Grundlagen zu schaffen wurde der zeitliche Verlauf des Zerfalls von Ammonium-Chromat, -Bichromat und -Trichromat untersucht. Es wurde das Einsetzen des Zerfalls und das Zeitgesetz des Reaktionsablaufs ermittelt. Das Einsetzen der Reaktion läßt leicht erkennen, daß das Fortschreiten der Umsetzung bevorzugt von einzelnen Zentren aus erfolgt und nicht an der gesamten Oberfläche der Kristalliten gleichmäßig einsetzt. Da es sich um stark exotherme Vorgänge handelt, liegt eine echte katalytische Wirkung der Reaktionsprodukte vor.

Zu derartigen Untersuchungen eignen sich Umwandlungen erster Ordnung¹⁾, d. h. die spontanen Zerfallsreaktionen von Kristallarten, besonders gut, weil bei diesen nicht Verwicklungen eintreten können, welche den Ablauf der Umsetzungen von Kristallen mit Gasen oder Flüssigkeiten so kompliziert gestalten. Die zu unseren Untersuchungen herangezogene Gruppe von Reaktionen bietet dabei noch den Vorteil, daß beim Zerfall im Vakuum die Druckmessung ein einfaches Mittel ist, um den Umsatz zu verfolgen. Über die Zerfallsprodukte, welche beim Zerfall der Chromate des Ammoniums auftreten, haben wir bereits berichtet²⁾. Als Endprodukt des Zerfalls von Mono- und Bichromat wurde das Chromoxydhydrat $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefunden. Der Abbau des Trichromats hingegen erfolgte in erster Stufe nur bis zu dem Chromdioxydhydrat $\text{CrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das seinerseits langsam weiter abgebaut werden konnte.

¹⁾ K. FISCHBECK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39** (1933), 316.

²⁾ K. FISCHBECK u. H. SPINGLER, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 183.

Die Kinetik dieser Umsetzungen unterscheidet sich von der Kinetik der Reaktionen im homogenen System in der Hinsicht, daß die Oberfläche der reagierenden Phase als Reaktionsort in ihrer Größe und Beschaffenheit die Bedeutung hat, die im homogenen System der Konzentration des reagierenden Stoffes zukommt. Da die Form der in Umsetzung stehenden Kristallpartikel niemals genau zu bestimmen ist, sind sowohl die Größe der Ausgangsfläche, auf der die Reaktion einsetzen kann, als auch die Größe der während des Umsatzes sich ändernden Reaktionsfläche unter keinen Umständen exakt zu fassen. Es kann in Darstellung und Deutung nur eine Annäherung an den tatsächlichen Verlauf erreicht werden, die allerdings oft sehr groß ist. Die meisten bisherigen Ansätze zu einer Kinetik heterogener Reaktionen betreffen Teilabschnitte des Gesamtverlaufs. Auch in der vorliegenden Arbeit waren wir genötigt, den ganzen Ablauf zu unterteilen, um das jede Periode beherrschende Gesetz fassen zu können.

II. Versuchsanordnung

Um den Verlauf des Zerfalls der verschiedenen Ammoniumchromate zu studieren, wählten wir die in Abb. 1 dargestellte Anordnung:

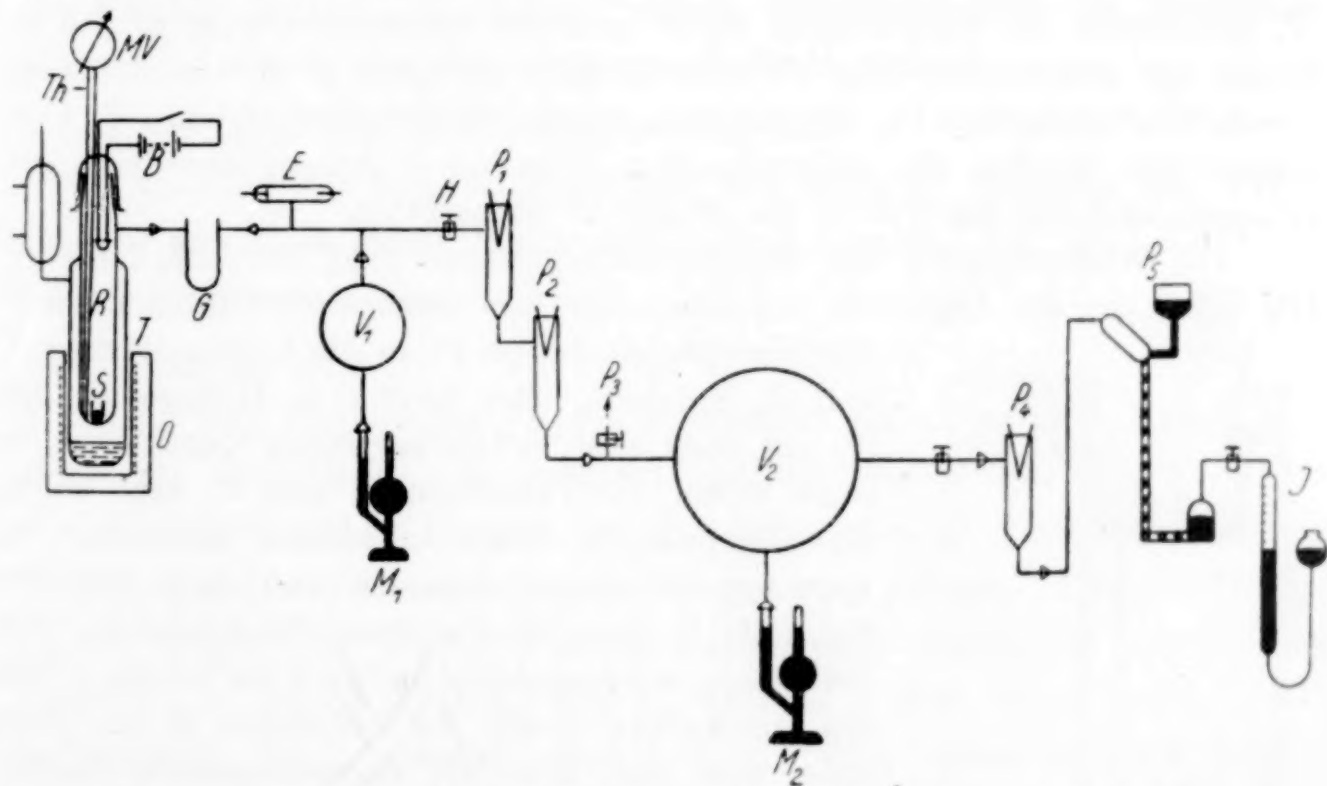


Abb. 1. Anordnung zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit

Die Substanz befand sich in einem etwa 2 cm langen mit Henkel versehenen Reagenzgläschen *S*, das an einer Drahtschleife aufgehängt war. Das mit Schliffkappe versehene Reaktionsgefäß *R* wurde nun durch den Siedethermostaten *T*, der mit Hilfe eines elektrischen Ofens *O* geheizt wurde, auf

die gewünschte Temperatur (Siedetemperatur der betreffenden Flüssigkeit) gebracht. Zeigte das mit dem Nickel–Chromnickel–Thermoelement Th verbundene Millivoltmeter MV konstante Temperatur an, so wurde die obengenannte Drahtschleife mittels der Batterie B durchgebrannt und das Reagenzglaschen S fiel auf den Boden des Reaktionsgefäßes R .

Vor Ausführung der Versuche wurde mittels einer Duplexpumpe (P_3) die Apparatur bis auf 10^{-5} mm evakuiert und nach Abstellen der Pumpe mehrere Stunden auf Dichtigkeit geprüft. Zur Druckmessung dienten die Manometer M_1 und M_2 , zur qualitativen Druckprüfung die Entladungsröhre E . M_1 war ein abgekürztes Vakuummeter nach GAEDE, für Drucke von 10^{-4} mm bis 1 mm. M_2 war ein abgekürztes Manometer nach MACLEOD mit einem Meßbereich von 10^{-5} bis 10 mm. Die entwickelten Gase wurden in der Gasfalle G durch flüssigen Sauerstoff von Ammoniak und Wasserdampf befreit. Das Kondensat wurde am Ende des Versuches mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und das darin befindliche Ammoniak titriert. Die durch Stickstoffentwicklung hervorgerufene Druckzunahme wurde entweder bei geschlossenem Hahn H (Meßart a), oder bei geöffnetem H und arbeitenden Pumpen P_1 und P_2 mit dem Manometer M_2 gemessen (Meßart b). P_2 war eine Quecksilberdampfstrahlpumpe, P_1 eine Quecksilberdiffusionspumpe. Mit Hilfe dieser beiden Pumpen wurde bei Meßart b der Druck über der reagierenden Substanz sehr klein gehalten. Durch das Manometer M_1 konnte dieser Druck jederzeit gemessen werden.

V_1 (1800 cm³) war so gewählt, daß bei den geringen Substanzmengen (etwa 20 mg), die Druckzunahme während der Reaktion im günstigsten Meßbereich des Manometers M_1 (10^{-4} bis etwa 0,7 mm) lag. V_2 (10000 cm³) und M_2 gestatteten die Verwendung etwas größerer Substanzmengen, so daß die Menge der anfallenden Gase für eine Analyse genügend groß war. Mit einer Quecksilbertropfpumpe P_5 , die mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe P_4 kombiniert war, wurden die aufgesammelten Gase unter Atmosphärendruck aufgefangen und zur Analyse in die Bürette J übergeführt.

Die Wirkungsweise der Quecksilbertropfpumpe geht aus Abb. 2 hervor: Die bei A aus der Apparatur ankommenden Gase wurden mit Hilfe der Queck-

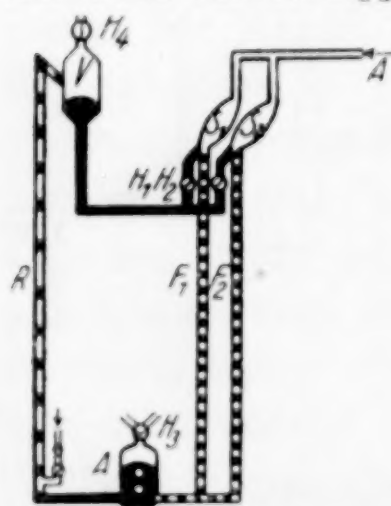


Abb. 2. Quecksilbertropfpumpe

silberdampfstrahlpumpe P_4 in die beiden Räumen S_1 und S_2 gedrückt. Bei geöffneten Hähnen H_1 und H_2 riß dann das heruntertropfende Quecksilber die Gase durch die Fallröhren F_1 und F_2 nach unten; die abgepumpten Gase sammelten sich dann im Auffanggefäß A und konnten von dort über den Hahn H_3 in eine Bürette übergeführt werden. Um die Pumpe kontinuierlich im Gang zu halten, wurde das Quecksilber durch die Steigröhre R mit Hilfe einer über den Hahn H_4 angeschlossenen Wasserstrahlpumpe dem Vorratsgefäß V zugeführt. Von dort trat dann das Quecksilber von neuem seinen Kreislauf an.

Zeiteinheit ist stets die Minute. Der Enddruck ist der nach Ablauf der Umsetzung im Sammelkolben, nicht aber der im Reaktionsgefäß herrschende Stickstoffdruck. Je nach dem Tempo der Umsetzung selbst wurde dieser über

eine halbe bis zu mehreren Stunden auf seine Beständigkeit geprüft. Das Ende der Reaktion wurde außerdem durch Überwachung des Gewichtsverlustes der Chromatproben festgestellt.

Es wurden folgende Substanzen verwendet:

Ammoniumchromat, neutral, rein (Merck)

Ammoniumbichromat, reinst (Merck)

Ammoniumtrichromat, rein (Kahlbaum)

III. Der Reaktionsverlauf

In allen Fällen erhielten wir S-förmige Zeit-Umsatzkurven, wie sie z. B. Abb. 5 (S. 220) darstellt.

Der Gesamtablauf läßt sich in fünf Teile zerlegen:

1. Einstellung der Oberfläche:

Der Zerfall der Chromate scheint erst dann zu erfolgen, wenn eine geringe Menge Ammoniak die Oberfläche verlassen hat.

2. Keimbildung- und Keimausbreitung:

Es bilden sich auf der Außenfläche des Kristalls Keime des Reaktionsproduktes, die den weiteren Zerfall beschleunigen. Die Bildung der Keime erfolgt nach eigenem Zeitgesetz. Die Reaktionszonen wachsen von jedem Keim aus vermutlich halbkugelförmig in den Kristall hinein. In dieser Periode vergrößert sich die Reaktionsfläche und damit die Reaktionsgeschwindigkeit.

3. Periode der Höchstgeschwindigkeit:

Nachdem die Gesamtoberfläche mit Keimen bedeckt ist, wächst die so gebildete Reaktionsschicht nach innen, bis der Kern des Ausgangsmaterials verzehrt ist.

4. Nachreaktion:

Das sich ergebende Reaktionsprodukt ist unter Umständen noch nicht das endgültige und reagiert deshalb weiter ab.

Die drei ersten Phasen des Reaktionsablaufs konnten wir beim Zerfall sämtlicher Ammoniumchromate nachweisen. Der dritte Abschnitt stellt die eigentliche Reaktion dar, während welcher der Umsatz in einheitlicher Weise eintritt. Die an vierter Stelle aufgezählte Nachreaktion wurde nur beim Ammoniumtrichromat gefunden.

Das Auftreten des zweiten Abschnittes auf unseren Kurven beweist, daß eine katalytische Wirkung des Reaktionsproduktes vorliegt, die, wie oben betont, nicht als Auslösung einer Übersättigung angesehen werden kann, da das Zustandekommen eines

Gleichgewichtes zwischen Ausgangskristall und Zerfallsprodukt ausgeschlossen ist. Eine vollständige Erklärung dieser Wirkung liegt bisher nicht vor, wenngleich die Vermutung, daß eine solche Katalyse vorkommt, schon öfter ausgesprochen worden ist¹⁾. Auch die Erfahrungen der vorliegenden Arbeit reichen nicht aus, um eine genaue Vorstellung der Ursache dieser katalytischen Wirkung zu bilden. Im folgenden sind unsere Beobachtungen über die einzelnen Perioden des Chromatzerfalls zusammengefaßt.

1. Einstellung der Oberfläche

Es vergeht gewöhnlich eine gewisse Zeit, bis eine meßbare Stickstoffentwicklung einsetzt. Während dieser Inkubationszeit müssen in der Oberfläche diejenigen Veränderungen eintreten, die eine Keimbildung ermöglichen. Wir haben beim Monochromat festgestellt, daß beträchtliche Ammoniakmengen abgepumpt werden können, die zum Teil reversibel wieder aufgenommen werden können. Die Freilegung von Chromsäure oder ihrem Anhydrid in der Oberfläche ist vermutlich die Ursache für die Bildung von Reaktionszentren.

F. R. MELDRUM²⁾ wies kürzlich nach, daß der Zerfall des Jodstickstoffs sowohl durch Ammoniak als auch durch Wasserdampf völlig unterbunden wird. Durch Abpumpen von Ammoniak kann dieser Körper zur Explosion gebracht werden. MELDRUM nimmt an, daß NJ_3 -Moleküle in der freien Oberfläche nicht beständig sind und nur durch eine Bedeckung z. B. mit adsorbiertem NH_3 vor dem Zerfall bewahrt werden können. Wird der Schutzfilm entfernt, so wirken die freigelegten NJ_3 -Moleküle als Reaktionskeime. Ähnlich stellen wir uns den Beginn des Chromatzerfalls vor. Durch Abspaltung von Ammoniak bilden sich in der Oberfläche aufgelockerte Bezirke, in denen der spontane Zerfall unter Bildung von Stickstoff und Chromoxydhydrat beginnt.

Um die zur Gasabgabe der Oberfläche nötige Zeit möglichst kurz zu halten, wurden unsere Proben längere Zeit bei Raumtemperatur der Wirkung des Hochvakuums (10^{-4} — 10^{-5} mm) ausgesetzt, dessen Druck wesentlich kleiner war als der, welcher sich während des Umsatzes aufrecht erhalten ließ. Anwärmen und restliche Entgasung der Oberfläche betrugen zusammen etwa 10 Minuten. Ist die Menge der angewandten Substanz verschieden groß, so er-

¹⁾ S. ROGINSKI u. E. SCHULZ, Z. physik. Chem. Abt. A **138** (1928), 21.

²⁾ F. R. MELDRUM, Trans. Faraday Soc. **34** (1938), 974.

ergeben sich verschieden große Anwärm- und Einstellzeiten. Ist bei gleicher Menge die Größe der Oberfläche verschieden, so kann sich ebenfalls ein Einfluß auf die Anwärm- und Einstellzeit geltend machen. Auch die Beschaffenheit der Oberfläche endlich kann die Dauer der Einstellperiode beeinflussen¹⁾. So kann durch Pulverisieren die Induktionsperiode nahezu zum Verschwinden gebracht werden. Es scheint also, daß durch mechanische Einwirkung und Vergrößerung der Oberfläche die Hemmungen, die die Einstellperiode bewirken, aufgehoben werden.

2. Keimbildungs- und Keimausbreitungsperiode

Es ist bei der Aufstellung von Formeln für die Induktionsperiode zu beachten, daß es belanglos ist, in welcher Weise die Keime die Reaktion der Grundmasse auslösen. Es kommt nur darauf an, in welcher Weise der Keim oder das Reaktionszentrum sich ausbreiten.

Wenn die Keimbildung allein — über die Induktionsperiode hinaus — den Ablauf der Reaktion regelt, weil die eigentliche Umwandlungsgeschwindigkeit in der Zwischenfläche groß gegen die Bildungsgeschwindigkeit neuer Keime ist und außerdem kein Kristallit den anderen infizieren kann, erfolgt der Ablauf nach dem Zeitgesetz der Reaktionen erster Ordnung (unimolekulare Reaktionen); denn jeder Kristallit reagiert nach spontaner Keimbildung rasch ab. Diese Form des Ablaufs muß immer dort auftreten, wo die Reaktion aus unabhängig voneinander erfolgenden und rasch wieder erlöschenden Einzelexplosionen besteht.

BLUMENTHAL²⁾ berechnete den zeitlichen Ablauf unter der Voraussetzung, daß die Reaktionsfläche um jeden Keim sich kugelförmig ausbreitet und von Anfang an eine bestimmte, sich im weiteren Verlauf der Reaktion nicht mehr ändernde Zahl von Keimen vorhanden ist. Dann muß die Reaktionsgeschwindigkeit so lange proportional $x^{2/3}$ sein (wobei x den Umsatz in Bruchteilen angibt), bis die Reaktionszonen auf der Oberfläche sich zu einer Schale zusammengeschlossen haben.

TOPLEY und HUME³⁾ machten einen Ansatz für den Fall, daß die S-Form der Reaktionskurve das Ergebnis der gleichzeitigen Ausbreitung von je einem Keim auf jedem Einzelkristall sei. BRADLEY,

¹⁾ S. ROGINSKI u. E. SCHULZ, Z. physik. Chem. Abt. A 138 (1928), 21.

²⁾ M. BLUMENTHAL, Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A 1935, S. 287.

³⁾ B. TOPLEY u. I. HUME, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 120 (1928), 211.

COLVIN und HUME¹⁾ rechneten unter der Bedingung, daß die Keimbildung der kugelförmig angesehenen Partikel nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz erfolgt und daß aber, wenn einmal auf der Oberfläche eines Kristalliten ein Keim da ist, er sich rasch über die ganze Oberfläche der Partikel ausbreitet, und die Reaktion auf einer Kugelfläche nach innen fortschreitet. Diese Annahme ist, wie die Autoren zeigen, geeignet, die Induktionsperiode wiederzugeben.

Um zu einer leichter zu handhabenden angenäherten Darstellung der Induktionsperiode zu gelangen nehmen wir an, daß die Keimbildung nicht nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz erfolgt, sondern daß die Zahl der in der Zeiteinheit gebildeten Keime ziemlich lange gleich bleibt. Solange diese Annahme berechtigt ist, d. h. solange die verschiedenen Reaktionsbereiche sich noch nicht überdecken und die ursprüngliche Oberfläche noch nicht wesentlich in Mitleidenchaft gezogen worden ist, — solange ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwei beschleunigenden Einflüssen unterworfen. Während durch Wachsen der Keime die reagierende Zwischenfläche immer größer wird, kommen von Zeit zu Zeit immer neue Zentren hinzu, die sich ihrerseits ausdehnen.

Somit folgt für den Beitrag eines jeden Zentrums zur Reaktionsgeschwindigkeit

$$dx/dt = k r^2, \quad (1)$$

wo r der Kugelhalbmesser der Reaktionszone, x der Umsatz und k eine alle Beiwerte in sich vereinigende Konstante ist. Der bis zur Zeit t in dem gegebenen Zentrum erzielte Umsatz ist

$$x = k t^3, \quad (2)$$

wo k abermals alle Festwerte in sich vereinigt. Da nach einer im Mittel gleichen Zeit a immer wieder neue Reaktionszentren in Tätigkeit treten sollen, ist der Gesamtumsatz X die Summe der an den einzelnen Zentren erzielten Teilumsätze x_1, x_2, x_3 usw.

$$\begin{aligned} x_1 &= k t^3 \\ x_2 &= k (t - a)^3 \\ x_3 &= k (t - 2a)^3 \\ x_4 &= k (t - 3a)^3 \text{ usf.} \end{aligned} \quad (3)$$

Es ergibt sich

$$X = k [t^3 + (t - a)^3 + (t - 2a)^3 + (t - 3a)^3 + \dots] \quad (4)$$

¹⁾ R. S. BRADLEY, I. COLVIN u. I. HUME, Philos. Mag. J. Sci. [7] 14 (1932), 1102; Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 137 (1932), 531.

Für n Keime folgt, da

$$n = t/a, \quad (5)$$

$$X = \frac{k}{4a} (t^4 + t^2 a^2 + 2 t^3 a) \quad (6)$$

Ist t groß gegen a , so erhält man angenähert

$$X \approx t^4. \quad (7)$$

Der Umsatz kann unter den gegebenen Voraussetzungen höchstens der vierten Potenz und die Reaktionsgeschwindigkeit höchstens der dritten Potenz der Zeit proportional werden. Da der ersten Keimbildung die Anwärmepériode und die Oberflächeneinstellung vorausgehen, die den Beginn der Reaktion um eine Zeit t' verschieben, so wird der Umsatz

$$X \approx (t - t')^4 \quad (8)$$

sein. Da t' ziemlich klein ist und auch während der Zeit t' schon ein gewisser Umsatz eintritt, wird diese Zeitkorrektur immer weniger ins Gewicht fallen,

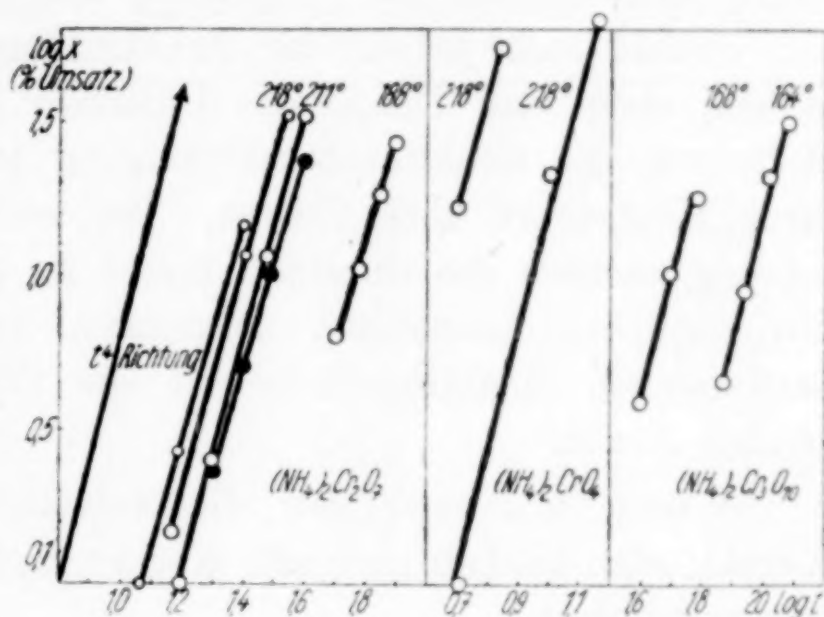


Abb. 3. Induktionsperiode

je weiter der Umsatz fortschreitet. Am besten sind die Verhältnisse zu übersehen, wenn man Zeit und Umsatz logarithmisch gegeneinander aufträgt. In Abb. 3 sind die in Frage kommenden Abschnitte der Zeit-Umsatz-Kurven zusammengestellt. Das Einmünden der logarithmischen Umsatzkurven in eine Gerade mit dem Steigungsmaß 4 zeigt, daß unser vereinfachtes Gesetz den Verlauf der Induktionsperiode (zwischen 1 und 30% Umsatz) gut wiedergibt. Zum mindesten läßt sich daraus ersehen, daß der Umsatz für einen gewissen Teil der Reaktion der 4. Potenz der Zeit proportional ist. Vor und nach dieser Periode treten nur Funktionen niedrigerer Potenz ohne Konstanz über längere Zeitabschnitte auf. Am besten ist die Übereinstimmung beim Bichromat. Beim Monochromat und Trichromat ist sie schwieriger festzustellen, da beim ersteren die Induktionsperiode (bei langer Dauer der Oberflächeneinstellung) zu kurz ist, um genügend Meßpunkte zu erhalten. Beim letzteren geht bei hohen Temperaturen die Zersetzung schnell in eine Verpuffung über, so daß nur der

Anfang der Induktionsperiode beobachtet werden kann. Bei tiefen Temperaturen ist die Zeit t' so groß, daß sie erheblich ins Gewicht fällt und in Gl. (8) nicht vernachlässigt werden kann.

3. Hauptperiode des Zerfalls

Sobald die auf den Oberflächen der Kristalle, auf Spaltflächen und auf Berührungsflächen von Kristalliten entstandenen Keime soweit gewachsen sind, daß geschlossene Zellen des Ausgangsmaterials vom Reaktionsprodukt umschlossen sind, beginnt die Hauptperiode der Zersetzung. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt bis dahin, entsprechend der Neubildung und dem Wachstum der Keime zu. Sobald sich jedoch die Reaktionszonen zu durchkreuzen beginnen, steigt das Tempo des Umsatzes nicht mehr in demselben Maße an; die Reaktionsbeschleunigung hat in diesem Augenblick ihren Höchstwert überschritten. Bei weiterem Fortgang der Zersetzung wachsen die einzelnen Zonen zu geschlossenen Mänteln um die restlichen Kristalliten zusammen, und die geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsfläche ist die Oberfläche der nicht zersetzten Kerne.

Nimmt man an, daß die entstandenen Kerne gleichgroße Kugeln oder ähnlich geformte Körper sind, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k' F = k(1 - x)^{2/3}, \quad (9)$$

wobei x der Umsatz in Bruchteilen, F die Reaktionsfläche und k' beziehungsweise k Festwerte sind. Durch Integration bis zur Zeit t ergibt sich

$$kt = 1 - (1 - x)^{1/3}. \quad (10)$$

Um die Gültigkeit dieses schon öfter verwendeten Ansatzes zu prüfen, hat man festzustellen, ob k nach Beendigung der Induktionsperiode bis zum vollständigem Umsatz unveränderlich bleibt. Dazu ist es nicht nötig, daß die Berechnung im Geschwindigkeitsmaximum (mit diesem als Nullpunkt von Zeit und Umsatz) einsetzt. Der Verlauf der Reaktion ist, wenn der Höchstwert der Reaktionsfläche erreicht ist, unabhängig davon, auf welchem Wege dieser Zustand eingetreten ist. Nehmen wir an, die Umsetzung sei von Anfang an durch Oberflächenabbau entsprechend Gleichung (9) erfolgt, dann können wir als Rechengröße eine Anfangszeit t_0 der Zersetzung so wählen, daß die Reaktionsfläche zu einer bestimmten

Zeit t_m der tatsächlich auftretenden maximalen Reaktionsfläche gleich ist. Für die Rechnung ist nur die Zeit t_0 von Bedeutung, physikalischen Sinn dagegen hat nur die Zeit t_m .

Tabelle 1

Zersetzung von Ammoniumbichromat im Vakuum

Temperatur: $211^\circ \pm 0,5^\circ$. Druck über der reagierenden Substanz: $6 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-3}$ mm. Gewicht des Kristalls: 308,3 mg. Gewicht des Reaktionsproduktes: 205,7 mg. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechnet: 208,2 mg. Geschwindigkeitskonstante k : $46,3 \cdot 10^{-4}$ (berechnet nach Gl. (12) aus den Wertepaaren: $t_1 = 40$ Minuten, $x_1 = 0,238$ und $t_2 = 130$ Minuten, $x_2 = 0,877$); $t_0 = 21$ Minuten

$t - t_0$ in Minuten	Druck in mm im Sammelgefäß	Umsatz x in Bruchteilen des Gesamtumsatzes	$k \cdot 10^{+4}$
4	0,047	0,052	45,0
9	0,095	0,104	40,0
19	0,218	0,240	45,7
29	0,325	0,357	46,8
39	0,415	0,456	47,2
49	0,495	0,544	46,9
69	0,633	0,697	47,4
89	0,725	0,797	46,4
109	0,798	0,877	46,2
129	0,830	0,913	43,0
159	0,855	0,940	38,0
219	0,910	1,000	45,7

Allgemein gilt für die Versuchsdauer t und den Umsatz x

$$k(t - t_0) = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad (11)$$

und für die Wertpaare x_1, t_1 und x_2, t_2 folgt

$$k = \frac{(1 - x_1)^{1/3} - (1 - x_2)^{1/3}}{t_2 - t_1} \quad (12)$$

Zur Bestimmung von k ist die Kenntnis der Zeiten t_0 und t_m nicht erforderlich, t_0 läßt sich jedoch aus jedem Wertpaar mittels k leicht errechnen.

In Tabelle 1 wurde nach Gl. (12) verfahren, um aus zwei Wertpaaren k zu gewinnen, und darauf aus k mittels Gl. (11) die Anfangszeit t_0 berechnet. Durch Einsetzen von t_0 in Gl. (11) wurde dann für sämtliche oberhalb des Geschwindigkeitsmaximums liegenden Meßpunkte k errechnet. Die Konstanz dieser Größe ist in Anbetracht der Tatsache, daß es sich um eine heterogene Reaktion handelt, recht befriedigend.

Eine zweite Möglichkeit, die Brauchbarkeit unserer Ansätze zu prüfen, liegt darin, daß derartige Reaktionen zu einer ganz be-

stimmten Zeit, der Endzeit t_e , vollständig beendet sind. Diese Endzeit, zu der $x = 1$ ist, ergibt sich aus Gl. (11) zu

$$t_e = t_0 + \frac{1}{k} \quad (13)$$

Für den in Tabelle 1 angeführten Versuch ist

$$t_e = 21 + 216 = 237 \text{ Minuten.}$$

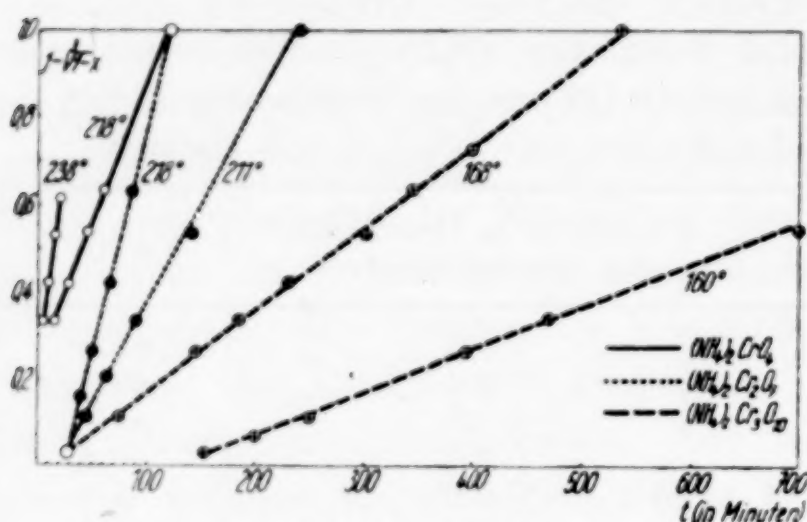


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der Zeit-Umsatz-Funktion

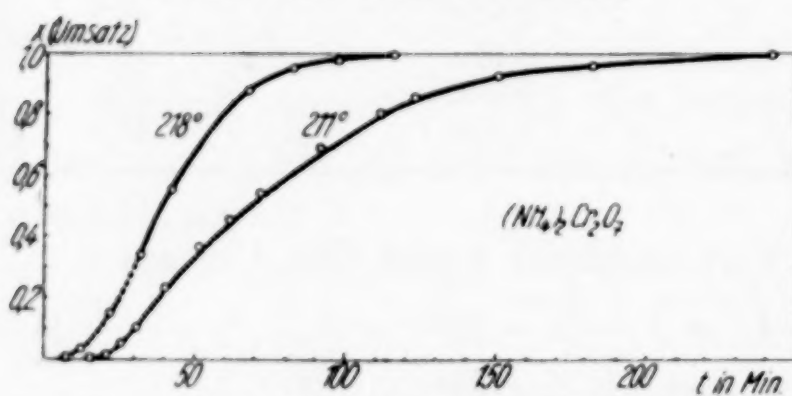


Abb. 5. Zeit-Umsatz-Kurven

Im Versuch gefunden wurde für t_e die Zeit von 240 Minuten. Es zeigt sich also, daß die Rechnung eine Endzeit in befriedigender Übereinstimmung mit dem Versuch liefert. Abweichungen des k -Wertes in Tabelle 1 gegen Ende des Versuchs rühren daher, daß kleine Meßfehler hier besonders stark ins Gewicht fallen.

Einfacher als diese Rechnungsmethode ist die graphische Ermittlung der Konstanten. Trägt man die Werte von $1 - (1 - x)^{1/3}$ gegen

die Zeiten t auf, so lassen sich die Punkte oberhalb des Geschwindigkeitsmaximums durch eine Gerade verbinden, sofern Gleichung überhaupt in Anwendung gebracht werden kann. Man erhält außerdem im Schnittpunkt der verlängerten Geraden mit der Zeitachse die Größe t_0 und im Schnittpunkt der Geraden mit einer Parallelen zur Zeitachse für $x = 1$ den Wert von t_e . Die Konstante k ergibt sich als der Kehrwert von $t_e - t_0$.

Auf diese Weise sind die in Tabelle 2 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten der drei Ammoniumchromate für verschiedene Temperaturen ermittelt worden. In Abb. 4 sind einige Zerfallskurven in der oben gekennzeichneten Weise dargestellt, um auf diese Art die Brauchbarkeit der Gl. (10) zu zeigen. In Abb. 5 bis Abb. 7 sind die mit Hilfe der Konstanten berechneten Zeit-Umsatz-Kurven

eingetragen und die gemessenen Punkte hinzugefügt. Man erkennt nicht nur eine gute Übereinstimmung, sondern auch, daß die eigentliche Oberflächenreaktion den weitaus größten Teil des Chromatzerfalls beherrscht.

Eine Ausnahme macht nur das Monochromat. Wie aus Abb. 7 hervorgeht, ist der Gültigkeitsbereich unseres Ansatzes Gl. (9) gegenüber den beiden anderen Chromaten sehr beschränkt, und die Zersetzungskurven, wie sie in den Abbildungen dargestellt sind, zeigen einen völlig anderen Verlauf. Nach einer kurzen Induktionsperiode erfolgt fast ohne Übergang ein sehr steiler Anstieg bis zu einem Umsatz von etwa 30—70%, und erst dann klingt die Reaktion langsam nach dem gewohnten Gesetz ab. Dieses auffallende Verhalten erklärt sich durch die, schon bei Temperaturen weit unterhalb des Zersetzungsgebietes eintretende, teilweise reversible Abspaltung von Ammoniak¹⁾. In dem untersuchten Zersetzungsgebiet (184—238°) ist also sicher ein ziemlich erheblicher

Ammoniak-Dissoziationsdruck vorhanden. Auch die Induktionsperiode verläuft anders als bei den höheren Chromaten. Die Zeit bis zum Einsetzen des Geschwindigkeitsanstieges ist nämlich, wie aus Abb. 8 hervorgeht, gegenüber dem Bi- und Trichromat sehr wenig temperaturabhängig.

Diese Tatsachen legen folgende Erklärung nahe: Im Vakuum wird das Ammoniak zunächst aus der Oberfläche und den darunterliegenden Schichten entweichen, was eine Auflockerung des Kristallgitters in den Oberflächenschichten, und damit eine erhöhte Reaktionsfähigkeit zur Folge hat. Bildet sich endlich an der Oberfläche ein Keim, so kann sich dieser sehr viel rascher ausbreiten als im

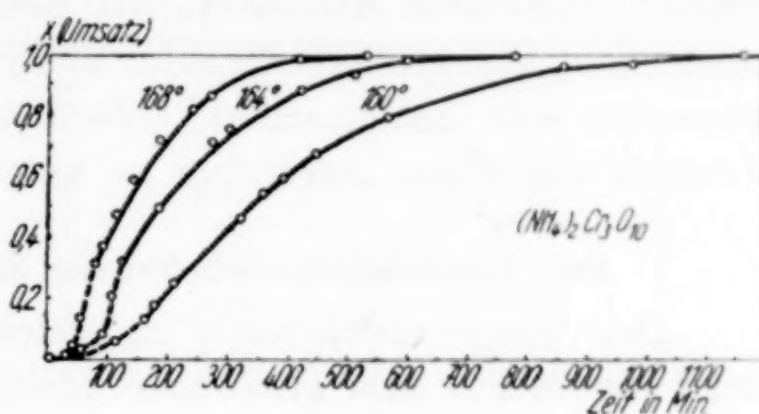


Abb. 6. Zeit-Umsatz-Kurven

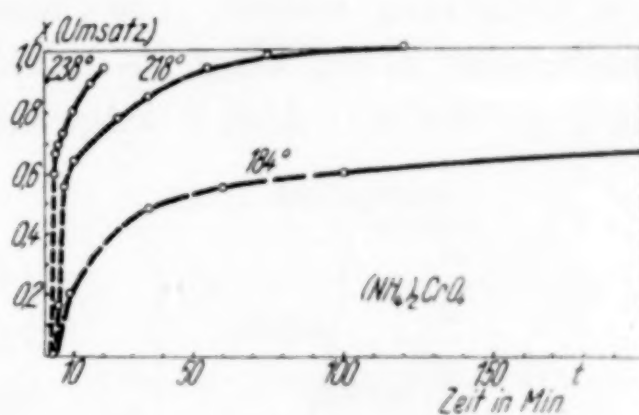


Abb. 7. Zeit-Umsatz-Kurven

¹⁾ E. JÄGER u. G. KRÜSS, Ber. dtsh. chem. Ges. 22 (1889), 20.

normalen Kristallgefüge. Die aufgelockerte Zone reagiert rasch durch, und die Geschwindigkeit geht erst dann in die zu erwartende normale Geschwindigkeit über, wenn der noch nahezu stöchiometrisch zusammengesetzte Kern ganz von Reaktionsprodukt umgeben ist. Das zurückbleibende Volumen dieses Kernes beträgt dann bei der Zersetzung bei 184° noch etwa 40%, bei 218° und 238° nur noch etwa 30% des ursprünglichen (Abb. 7).

Wir haben versucht uns über die Beschaffenheit der Reaktionszone zu unterrichten. Schliffe von teilweise zersetzten Kristallen zeigten unter dem Mikroskop, daß die Reaktionszonen diffus in das noch nicht angegriffene Material übergingen. Die Grenze der Reaktionszone war also unscharf, jedoch war das nichtzersetzte Gebiet deutlich von schon zersetztem zu unterscheiden.

Der Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Der Temperaturbereich, in welchem der Ablauf meßbar ist, wird vom Mono- zum Trichromat kleiner, weil beim Bichromat oberhalb 220° und beim Trichromat schon oberhalb 170° explosionsartige Zersetzung eintritt. Die Dauer der Induktionsperiode ist beim Monochromat kaum, beim Bi- und Trichromat deutlich temperaturabhängig (Abb. 8). Abb. 9 zeigt die starke Temperaturabhängigkeit

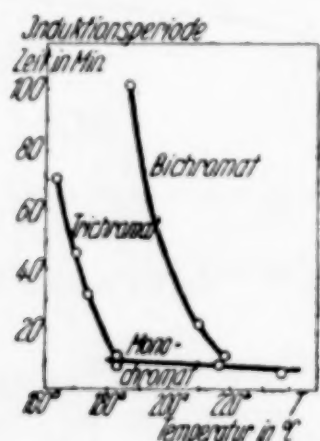


Abb. 8. Dauer der Induktionsperioden

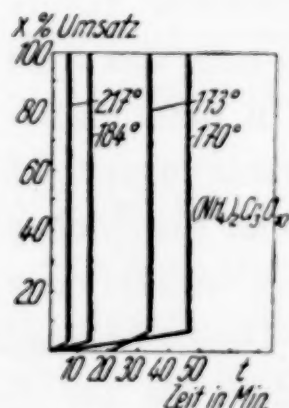


Abb. 9. Induktionsperiode beim Trichromat

der Dauer der Induktionsperiode beim explosionsartigen Zerfall vom Ammoniumtrichromat. Der Grund für das rasche Durchreagieren der ganzen Substanzmenge oberhalb 170° , das, allerdings bei viel höherer Temperatur, auch beim Mono- und Bichromat beobachtet werden kann, ist hier nicht wie beim Monochromat in einer vorher stattgefundenen Auflockerung zu suchen, sondern in dem Erreichen einer gewissen Geschwindigkeitsgrenze der Umsetzung, deren Überschreitung explosionsartige Zersetzung zur Folge hat. Die Zeitdauer

bis zum Erreichen dieser Geschwindigkeitsgrenze ist jedoch, wie aus unseren früheren Überlegungen hervorgeht, viel stärker temperaturabhängig, als der oben erwähnte Auflockerungsprozeß.

Die Reaktionsgeschwindigkeit während der Hauptperiode nimmt in normaler Weise mit der Temperatur zu. Die der Gleichung $kt = 1 - (1 - x)^{1/3}$ entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2

Substanz	Temperatur	$k \cdot 10^4$
Ammoniummonochromat .	184°	3,6
	218°	70,0
	238°	600
Ammoniumbichromat. . .	188°	4,27
	211°	46,3
	218°	108
Ammoniumtrichromat . .	160°	9,17
	164°	11,4
	168°	19,2

Die Temperaturabhängigkeit von k folgt innerhalb des beobachteten Temperaturbereichs der ARRHENIUS'schen Formel:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (14)$$

wobei E das Temperaturinkrement¹⁾ und A eine fast temperaturunabhängige Größe ist (Abb. 10). Es ergeben sich für E folgende Werte:

Ammonium-mono-chromat:	40000 cal
Ammonium-bi-chromat:	49000 cal
Ammonium-tri-chromat:	34000 cal

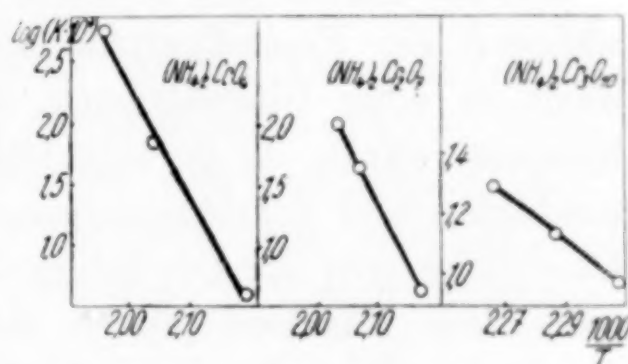


Abb. 10. Geschwindigkeitskonstanten

Einfluß des Zerteilungsgrades

auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hauptperiode

Den Einfluß des Zerteilungsgrades der Substanz auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hauptperiode zeigt folgende Gl. (15), die sich leicht aus Gl. (9) ableiten läßt:

$$k_1 = \frac{k_n}{n^{1/3}} \quad (15)$$

¹⁾ Vgl. hierzu: K. FISCHBECK u. K. SCHNAIDT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38 (1932), 190ff.

wobei k_1 die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls einer einzelnen Kugel und k_n die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls von n Kugeln von insgesamt derselben Masse bedeutet.

Da bei den von uns beobachteten Reaktionen in den weitaus meisten Fällen schon zu Beginn der Induktionsperiode eine nicht zu umgehende Selbstzerkleinerung der Kristalle eintrat, wäre eine vorherige Bestimmung der äußeren Oberfläche zum Zwecke des Vergleichs mit anderen Reaktionen sinnlos gewesen. Die Gültigkeit des ARRHENIUS'schen Gesetzes läßt jedoch annehmen, daß der Zerteilungsgrad (durch Selbstzerkleinerung) bei derselben Substanz in allen Fällen ungefähr gleich war, was auch der Augenschein bestätigte.

Diese Selbstzerkleinerung beruht vermutlich auf der Grobstruktur der Kristalle, die bei Individuen desselben Ursprungs die gleiche sein wird und deshalb auch bei der Zersetzung jeweils denselben Zerteilungsgrad hervorrufen wird.

Zusammenfassung

Beim Zerfall der Ammoniumchromate verarmt die Oberfläche während der Einstellperiode an Ammoniak. Dieser Vorgang führt nicht zu einer Übersättigung, die den weiteren Ablauf des Zerfalls hemmen würde, da ja kein Gleichgewicht zwischen den Reaktionsprodukten und dem Ausgangsmaterial besteht. In der aufgelockerten Oberfläche tritt die Oxydation der Kationen durch die Anionen ein, und diese Reaktion pflanzt sich nach einem einfachen Zeitgesetz durch den Rest des Kristalls fort. Dabei hat sich herausgestellt, daß die amorphen Reaktionsprodukte den weiteren Zerfall katalytisch beschleunigen.

Heidelberg, *Institut für physikal. Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1939.

Zur Theorie der aktiven Gebilde, die bei Beginn einer Reaktion im festen Zustande auftreten

[23. Mitteilung über Reaktion im festen Zustand bei höheren Temperaturen¹⁾]

VON WILHELM JANDER

(nach Versuchen von H. HERRMANN)

Mit einer Abbildung im Text

Wie aus einer großen Reihe von Untersuchungen, die insbesondere von G. HÜTTIG und seiner Schule²⁾ sowie von mir mit mehreren Mitarbeitern³⁾ durchgeführt wurden, hervorgeht, entstehen bei Beginn einer Reaktion im festen Zustand zwischen einem basischen und sauren Oxyd Gebilde, die sich durch erhöhte Katalysatorfähigkeit, großes Absorptionsvermögen und dergl. auszeichnen. Auf Grund dieser Erscheinungen wurde zuerst von mir folgende Erklärung über den Beginn einer Reaktion im festen Zustande abgegeben⁴⁾.

1. Periode. Berühren sich zwei Kristalle von *A* und *B*, so können bei genügend großer Wärmeschwingung *A*-Teilchen in den Kraftbereich von *B* kommen und dort festgehalten werden, wobei sich zunächst eine monomolekulare Schicht von *A* auf dem *B*-Kristall ausbildet. Da die an der Oberfläche befindlichen *B*-Teilchen noch im Kristallverband von *B* angeordnet sind, außerdem aber schon mit *A*-Teilchen reagiert haben, kann man von einer Art „Zwitterverbindung“ sprechen.

¹⁾ 22. Mitteilung: W. JANDER u. G. LEUTHNER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 57.

²⁾ G. HÜTTIG u. Mitarbeiter, vgl. besonders Angew. Chem. **49** (1936), 882; Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 209.

³⁾ W. JANDER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933), 55; **231** (1937), 345; **239** (1938), 95; **241** (1939), 57; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 435.

⁴⁾ W. JANDER u. W. SCHEELE, Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933), 55; Angew. Chem. **47** (1934), 235.

2. Periode. Durch weitere Reaktion wird sich dann eine Reaktionshaut von mehreren Molekülschichten ausbilden, in der aber die AB -Moleküle noch nicht in dem der Verbindung eigentümlichen Kristallverband angeordnet sind, sondern sich entweder in einem amorphen, also ungeordneten oder in einem vom B -Kristall aufgezwungenen kristallinen Zustand befinden.

3. Periode. Im weiteren Verlauf der Umsetzung werden an besonders günstigen Stellen Kristallkeime von AB entstehen, die zu zunächst recht fehlerhaften Kriställchen weiterwachsen.

4. Periode. Schließlich werden die Fehler im Kristall allmählich verschwinden.

Diese vor 6 Jahren zuerst ausgesprochene Theorie hat sich bisher gut bewährt. Sie mußte nur den neueren Forschungen entsprechend bald wesentlich erweitert werden, was in der Hauptsache von G. HÜTTIG¹⁾ durchgeführt wurde, der folgende Perioden unterscheidet:

a) Abdeckungsperiode: Bei bloßem Vermischen bei Zimmertemperatur tritt schon eine so innige Oberflächenberührung der beiden Komponenten ein, daß die der Einwirkung von Gasen und gelösten Stoffen zugängliche Oberfläche wesentlich kleiner ist, als es im unvermischten Zustand der Fall ist. Eine mäßige Temperatursteigerung verstärkt diesen Effekt.

b) Periode der Aktivierung infolge Bildung von Zwittermolekülen und molekularen Oberflächenüberzügen: Es treten an einzelnen Stellen A -Teilchen an die Oberfläche von B und werden dort zunächst ortsfest gebunden (Zwittermoleküle). Bei allmählich ansteigender Temperatur erhalten sie dann eine gewisse Oberflächenbeweglichkeit, insbesondere an den Kanten und Rissen. Durch weiteren Übertritt von A zum B -Kristall bildet sich so eine molekulare Oberflächenhaut aus.

c) Periode der Desaktivierung der Zwittermoleküle und der molekularen Oberflächenüberzüge: Während die molekulare Oberflächenschicht aus aktivierten Molekülen besteht, die zunächst als in der Oberfläche frei beweglich oder zum mindesten sehr locker gebunden angenommen werden müssen, kann bei weiterer Temperatursteigerung eine Verfestigung der Bindung dieser Moleküle mit der Unterlage und wahrscheinlich auch eine feste Einordnung

¹⁾ Vgl. besonders G. HÜTTIG, Angew. Chem. 49 (1936), 882.

auf der Kristalloberfläche der Unterlage herbeigeführt werden. Damit ist eine Verminderung der Aktivität dieser Moleküle verbunden.

d) Periode der Aktivierung als Folge der inneren Diffusion: Während bisher alle Vorgänge nur auf der Oberfläche der einzelnen Kristalle stattfinden, diffundieren bei weiterer Temperatursteigerung *A*-Teilchen auch in das Innere des *B*-Kristalls, wobei aber noch nicht die kristallisierte Verbindung entsteht. HÜTTIG stellt sich dabei vor, daß die *A*-Teilchen sehr weit vornehmlich auf Poren, Rissen und Gitterbaufehlern in den *B*-Kristall eindringen können und sehr weitgehend Reaktion statt hat, ohne daß Kristallkeime von *AB* auftreten. Vielmehr kommt es zu einer Art Lösung von *A* oder *AB* in *B*. Hierauf kommen wir später noch genauer zurück.

e) Periode der Bildung kristallisierter Aggregate der Additionsverbindung und

f) Periode der Ausheilung der Kristallbaufehler innerhalb der neu entstandenen kristallinen Additionsverbindung.

In dem Maße wie die Konzentration von *A* in *B* ansteigt, wächst die Wahrscheinlichkeit, daß es aus dieser festen Lösung zu einer Ausscheidung der kristallisierten Additionsverbindung kommt. Die zunächst dabei auftretenden Gitterbaufehler heilen zum Schluß langsam aus.

Wie man sieht, ist bei HÜTTIG die erste Periode in die Perioden *a*—*c* unterteilt, die 2. kann man vergleichen mit HÜTTIG's Periode *d* und 3 und 4 sind mit *e* und *f* identisch. Schon HÜTTIG weist darauf hin, daß die eine oder andere Periode, und zwar insbesondere *a*, *b* oder *c*, übersprungen werden kann, beziehungsweise so schnell durchlaufen wird, daß sie im Experiment nicht aufzufinden ist. Das ist auch von uns bestätigt worden.

Später konnte von uns insbesondere noch ein weiterer aktiver Zustand nach dem Auftreten der ersten röntgenographisch erfaßbaren Kristalle des Umsetzungsprodukts aufgefunden werden, und zwar am System $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ und MgO-TiO_2 .

Wir hatten zuerst wegen der Gleichheit der scheinbaren Aktivierungswärme bei der CO-Verbrennung vor und nach dem Entstehen der ZnAl_2O_4 -Kristalle, die Meinung ausgesprochen, daß dieser letzte aktive Zustand durch das Zerreißen der ersten Reaktionshaut hervorgerufen sei¹⁾. Wir neigen neuer-

¹⁾ Näheres vgl. W. JANDER u. K. BUNDE, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 345.

dings mehr zu der Ansicht, daß es aktive Oberflächenteilchen der entstandenen kristallinen Verbindung sind, wie sie auch im System MgO-TiO_2 mit großer Wahrscheinlichkeit vorhanden sind.

Wenn man sich die von HÜTTIG und mir entwickelten Vorstellungen näher ansieht, dann erkennt man, daß beide in den wesentlichen Zügen übereinstimmen. Nur ein Punkt erscheint mir als grundlegend verschieden. Nach Ausbildung der ersten Oberflächenschichten dringen infolge größerer Diffusionsgeschwindigkeit und Auflockerung der Kristalle durch erhöhte Wärmeschwingungen die Gitterbausteine der einen Komponenten in den Kristall der anderen ein (Periode 2 bzw. \bar{d}). Während wir nun an dem System $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ und MgO-TiO_2 feststellen konnten, daß bis zum Auftreten von röntgenographisch nachweisbaren Kristallen nur wenige Oberflächenschichten von dieser Diffusion betroffen sind, glaubt HÜTTIG am System $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{BaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nachgewiesen zu haben, daß die eine Komponente zunächst in kleinen Mengen tief in den Kristall der anderen eindringt („erste Gitter-Diffusion“), daß dann durch weiteres Hineindiffundieren ein völliges Zusammenbrechen der Kristalle stattfindet und ein amorphes Gebilde entsteht, aus dem sich schließlich die kristallisierte Verbindung entwickelt.

Unsere Vorstellung stützt sich im wesentlichen auf folgende Beobachtungen:

1. In den Debyeogrammen der Mischungen obengenannter Systeme treten bei bestimmter Temperatur die ersten Linien der Verbindung auf, ohne daß vorher merkliche Mengen amorphen Materials zu erkennen sind und ohne daß die Intensität der Linien des Ausgangsmaterials geringer geworden ist. Von dieser Temperatur ab nimmt dann die Intensität der Linien der Verbindung in gleichem Maße zu, wie die der Linien des Ausgangsmaterials abnimmt.

2. Die aktiven Schichten zeichnen sich im allgemeinen durch eine wesentlich erhöhte Lösungsgeschwindigkeit in wäßrigen Lösungsmitteln aus. Die Mengen, die durch solche gelöst werden, sind stets außerordentlich klein. Berechnet man daraus unter Zuhilfenahme der bekannten mittleren Korngröße des Ausgangsmaterials die Schichtdicken, so erhält man stets nur einige Molekülschichten starke Reaktionshäute.

Wenn man auch gegen die zweite Methode einige Einwände erheben kann, so ist die erste doch völlig einwandfrei.

Andererseits entwickelt G. HÜTTIG seine Anschauung aus folgenden Befunden:

1. Bei der Reaktion zwischen Karbonaten und sauren Oxyden, wie z. B. $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ kann das CO_2 praktisch völlig ausgetrieben werden, ohne daß der dem kristallisierten Ferrit zugehörige Ferromagnetismus und im Röntgenbild dessen Linien auftreten¹⁾.

2. Am System $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ wurden von O. HNEVSKOVSKY²⁾ röntgenographische Untersuchungen an Präparaten durchgeführt, die zwischen 450 und 800° erhitzt waren. Er gibt an, daß bis 450° keine röntgenographisch zu ermittelnden Änderungen vorkommen, und daß von 500° anfangend eine Schwächung der ZnO-Linien und dafür eine Verstärkung der Untergrundschwärzung eintritt. Das auf 650° vorerhitzte Präparat zeigt die allgemeine Schwärzung in einem gesteigerten Ausmaße, und trotz einer Belichtungszeit von 20 Stunden war überhaupt keine Linie mehr wahrnehmbar. Erst das auf 700° erhitzte Präparat gab Linien des kristallinen Zinkferrits und eine Verminderung der Grundschwärzung.

Diese von HNEVSKOVSKY angegebenen Befunde erscheinen uns recht merkwürdig und zwar aus folgenden Gründen: Wenn in einer festen Substanz eine allgemeine größere Beweglichkeit vorhanden ist, dann muß auch die Ordnungsgeschwindigkeit, die zum kristallisierten Produkt führt, eine gewisse Größe besitzen. Und wenn man es mit Gebilden zu tun hat, die in einfachen Gittern kristallisieren und bei denen man ohne weiteres annehmen kann, daß die Ordnungsgeschwindigkeit, also die Keimbildungs- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit, bei der Möglichkeit des inneren Platzwechsels genügend groß ist, so wird man erwarten können, daß „amorphe“ Gebilde in größerem Ausmaße während der Bildung aus den Komponenten nicht auftreten. ZnFe_2O_4 gehört zu dieser Gruppe. Denn es kristallisiert im Spinelltyp, also im gleichen Gitter wie die von uns untersuchten Verbindungen ZnAl_2O_4 und MgAl_2O_4 .

Aus diesem Gesichtspunkt heraus habe ich im Einverständnis mit Herrn Kollegen HÜTTIG³⁾, Herrn Dr. HERRMANN veranlaßt, die Röntgenaufnahmen von O. HNEVSKOVSKY nachzuprüfen. Das Ausgangsmaterial ZnO und Fe_2O_3 und die einzelnen Mischungen wurden

¹⁾ G. HÜTTIG u. H. KITTEL, Z. anorg. allg. Chem. 219 (1934), 256; G. HÜTTIG, I. FUNKE u. H. KITTEL, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935), 2470.

²⁾ G. HÜTTIG u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. 237 (1938), 213.

³⁾ Herrn Kollegen HÜTTIG hat die Untersuchung vorgelegen. Die Publikation, deren Ergebnissen er zustimmt, erfolgt mit seinem Einvernehmen.

in genau der gleichen Weise hergestellt, wie es von G. HÜTTIG und Mitarbeiter angegeben war. Untersucht wurden Mischungen im Molverhältnis 1:1,148, die vorher auf 450, 500, 600, 650, 700, 800 und 1000° erhitzt waren. Während

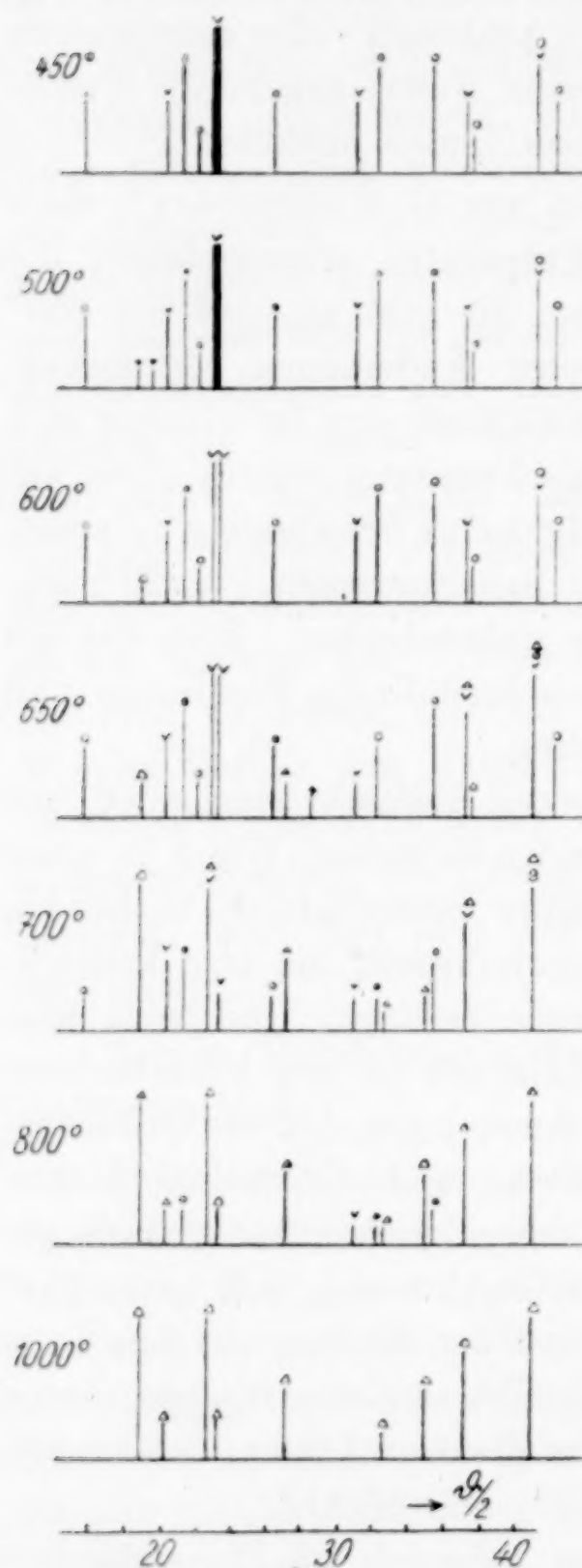


Abb. 1. Röntgenogramme von $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ -Gemischen nach Tempern auf verschiedene Temperaturen

also die zu untersuchenden Präparate soweit gleich waren, wie es bei Arbeiten über Reaktionen im festen Zustande an zwei verschiedenen Forschungsinstituten möglich ist, wurden die Röntgenaufnahmen bei uns anders ausgeführt. HNEV-KOVSKY arbeitete mit Chromstrahlung, wir nahmen Eisenstrahlung, die für Untersuchungen von Eisenpräparaten am geeignetsten ist, wobei wir 12 Stunden lang bei 5 mA und 28 kV in einer Kamera von 57,3 mm innerem Durchmesser belichteten¹⁾. Das Präparat befand sich dabei in einer Kapillare aus Lindemannglas.

Die Resultate sind in Abb. 1 in der üblichen Weise zusammengestellt. Die Länge der Linien zeigt die geschätzte Intensität an.

Es bedeuten weiterhin:

- = Linien des Fe_2O_3
- ▽ = Linien des ZnO
- △ = Linien des ZnFe_2O_4
- + = nicht unterzubringende Linien.

Wichtig ist außerdem, daß die allgemeine Schwärzung bei allen Filmen untereinander ungefähr gleich ist. Man erkennt nun sofort, daß die ersten Linien des ZnFe_2O_4 bei 600° auftreten, ohne daß die Intensität der ZnO- und Fe_2O_3 -Linien

irgendwie geringer geworden ist. ZnFe_2O_4 nimmt von da ab langsam zu, während das Ausgangsmaterial in der gleichen Weise abnimmt.

¹⁾ Einige Aufnahmen von charakteristischen Präparaten mit Chromstrahlung zeigten das gleiche Ergebnis wie mit Eisenstrahlung.

Selbst bei 800° findet man noch schwach die letzteren und erst bei 1000° sind sie völlig verschwunden.

Aus den Aufnahmen geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß größere Mengen amorphen Materials als Zwischenprodukt bei dem Übergang eines Gemisches von kristallisiertem $\text{ZnO} + a\text{Fe}_2\text{O}_3$ zum Spinellgitter des ZnFe_2O_4 nicht vorkommen, und daß sich dieses System gleich denen von uns früher untersuchten verhält.

Ein anderer Befund erscheint uns nun aber für die Erkennung der bei einer Reaktion im festen Zustande auftretenden aktiven Zwischenzuständen von großer Bedeutung. Sowohl auf dem Film des 500° -Präparates als auch auf dem des 650° -Präparats treten eine bzw. zwei äußerst schwache Linien auf, die später wieder verschwinden, und die weder dem Ausgangsmaterial noch dem Endprodukt zugeordnet werden können. Sie sind in der Abbildung mit einem + versehen. Schon im System $\text{MgO}-\text{TiO}_2$ hatten wir auf zwei verschiedenen Wegen¹⁾ das gleiche gefunden. Bevor und während die ersten röntgenographisch nachweisbaren Kriställchen des Metatitanats sich ausbilden, sind auf den Debyeogrammen einige sehr schwache Linien zu erkennen, die im Laufe des weiteren Erhitzens auch wieder verschwinden.

Das Auftreten dieser nicht unterzubringenden Röntgenlinien ist insofern wichtig, als es uns vielleicht einen Fingerzeig über die Struktur der ersten Reaktionshaut geben kann, über die wir uns bisher in keiner Weise im klaren sind. Schon in der ersten Mitteilung über die aktiven Zwischenprodukte²⁾ hatten wir uns darüber ausgelassen und erklärt, daß die erste Reaktionshaut entweder einen ungeordneten, also amorphen, oder einen der beiden Ausgangskomponenten aufgezwungenen kristallinen Habitus besitzt. Vielleicht ist hier ein Hinweis dafür gegeben, daß das letztere der Fall ist. Andererseits sind auch noch andere Möglichkeiten vorhanden. So könnte z. B. im System $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ als instabiles Zwischen- oder Nebenprodukt ein Zinkferrat gebildet werden, ähnlich wie beim Erhitzen von basischen Oxyden mit Cr_2O_3 leicht an der Luft ein wenig Chromat entsteht. Ebenso kann auch die Bildung einer anderen instabilen Modifikation des ZnFe_2O_4 oder einer anderen instabilen Verbindung, etwa $2\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, diskutiert werden.

¹⁾ W. JANDER u. K. BUNDE, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 418; W. JANDER u. G. LEUTHNER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 57.

²⁾ W. JANDER u. W. SCHEELE, l. c.

Wenn auch die Deutung über das Auftreten der nicht unterzubringenden Linien über das Hypothetische noch nicht hinaus gekommen ist, so regt es doch zu weiterer Forschung an. An dieser Stelle soll aber darauf nicht näher eingegangen werden, sondern es kam uns ja zunächst darauf an, nachzuweisen, daß auch im System $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ unter den Bedingungen, wie von G. HÜTTIG und uns gearbeitet wird, die amorphen Gebilde höchstens nur in sehr kleinen Konzentrationen vorkommen können.

Das soll nun nicht heißen, daß wir sie als Zwischenzustände bei Reaktionen im festen Zustande völlig ablehnen. Es ist durchaus möglich, daß dort, wo die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr gering, die Beweglichkeit der Einzelteilchen dagegen schon merklich ist, das amorphe Gebiet größere Beträge annimmt. Auch wenn man bei einer Temperatur arbeitet, bei der nur Oberflächenreaktion möglich ist, und dann durch Pulvern dafür sorgt, daß die Oberflächenschicht dauernd reißt und die Ausgangskomponenten stets wieder in direkte Berührung kommen, wird man das gleiche erwarten können.

Zum Schluß möge noch erwähnt werden, daß es uns nicht darauf ankam, zu untersuchen, ob der Spinell ZnFe_2O_4 bei Beginn der Reaktion in einem gestörten Gitter entsteht, oder Gitterdehnung oder Verengung auftritt. Wie aus einer vorläufigen Mitteilung zu entnehmen ist, ist hierüber von FRICKE¹⁾ gearbeitet worden. Dementsprechend haben wir auch keine Präzisionsaufnahmen gemacht.

Zusammenfassung

Es konnte aus röntgenographischen Untersuchungen geschlossen werden, daß bei Übergang eines Gemisches von kristallisiertem ZnO und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in kristallisiertes Zinkferrit amorphe Zustände in größeren Ausmaßen sich nicht entwickeln, sondern daß allerhöchstens die ersten Reaktionshäute von den Dimensionen einiger Moleküllschichten ungeordnet auftreten.

Im Zusammenhang damit wurden die sowohl von HÜTTIG als auch von mir entwickelten Vorstellungen über die aktiven Gebilde, die bei Beginn einer Reaktion im festen Zustande sich ausbilden, aufeinander abgestimmt.

¹⁾ R. FRICKE, W. DÜRR u. E. GWINNER, Naturwiss. 26 (1938), 500. Anmerkung während der Korrektur: Die ausführliche Mitteilung ist inzwischen in Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45 (1939), 254 erschienen.

Frankfurt/Main, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. März 1939.

Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. VI.¹⁾

Zur Kenntnis der Halogenide des zweiwertigen Europiums²⁾

VON WILHELM KLEMM UND WALTER DÖLL

Von den seltenen Erden bildet das Europium die beständigsten zweiwertigen Verbindungen. Dies war auf Grund präparativer Versuche bereits seit einer Reihe von Jahren bekannt³⁾ und ist neuerdings durch Potentialmessungen von A. BRUKL und W. NODDACK⁴⁾ auch zahlenmäßig belegt worden. Infolgedessen empfiehlt sich dieses Element von vornherein zum Studium von zweiwertigen Erdverbindungen. Wenn trotzdem bisher nur verhältnismäßig wenig Untersuchungen über Verbindungen des zweiwertigen Europiums vorliegen, so ist dies darauf zurückzuführen, daß Europiumverbindungen bei der Seltenheit dieses Elementes und der Schwierigkeit der Abtrennung durch fraktionierte Kristallisation früher sehr schwer zugänglich waren. Inzwischen hat sich die Sachlage weitgehend geändert, da von W. KAPFENBERGER⁵⁾ und insbesondere A. BRUKL⁶⁾ die Bedingungen für eine elektrolytische Reduktion zur zweiwertigen Stufe unter gleichzeitiger Ausfällung als Sulfat genau erforscht worden sind.

Nach diesen Angaben bereitete es keine Schwierigkeiten, aus einer uns von der Auergesellschaft überlassenen, in der Hauptsache Gadolinium und Samarium enthaltenden Fraktion einige Gramm reines Europiumoxyd zu erhalten. Wir verdanken Frl. E. MEHNERT und Herrn BRAUER aus dem Institut von Herrn Prof. TOMASCHEK, Dresden, eine röntgenspektroskopische Untersuchung unseres Präparates. Diese ergab, daß eventuell vorhandene Verunreinigungen an anderen seltenen Erden sicher geringer als 0,5% sind.

¹⁾ V. vgl. W. KLEMM u. P. HENKEL, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 180.

²⁾ D 86.

³⁾ Vgl. dazu z. B. G. JANTSCH, H. ALBER u. H. GRUBITSCH, Mh. Chem. **53/54** (1929), 305; G. JANTSCH u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **216** (1933), 80.

⁴⁾ A. BRUKL u. W. NODDACK, Angew. Chem. **50** (1937), 362.

⁵⁾ W. KAPFENBERGER, Z. analyt. Chem. **105** (1937), 199.

⁶⁾ A. BRUKL, Angew. Chem. **49** (1936), 159.

Einen weiteren Beweis für die Reinheit des Oxydes suchten wir durch die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität zu erbringen. Wir fanden bei $+19^\circ$ einen χ_g -Wert von $+29,2 \cdot 10^{-6}$. Dieser Wert stimmt leider mit der einer anderen modernen Bestimmung von P. W. SELWOOD¹⁾ nicht sehr gut überein, denn SELWOOD fand $\chi_g = +31,3 \cdot 10^{-6}$. Wir glaubten zunächst, daß diese Differenz auf eine Beimengung an Strontium zurückzuführen sei, das von der elektrolytischen Reduktion her dem Europium ziemlich hartnäckig anhaftet. Mehrfaches Umfällen als Oxalat in sauer Lösung brachte aber keine Änderung dieses Wertes. Da die Untersuchung eines von W. KAPFENBERGER dargestellten Oxydes praktisch die gleiche Suszeptibilität ergab, möchten wir annehmen, daß unser Wert zuverlässiger ist als der von SELWOOD. Er stimmt mit den Berechnungen von J. H. VAN VLECK und A. FRANK²⁾ sehr gut überein. Diese Autoren berechnen mit $\sigma = 33$ für $T = 293^\circ$ ein Moment von 3,40 Magnetonen, mit $\sigma = 34$ 3,51 Magnetonen; wir fanden 3,49 Magnetonen. Für $T = 90^\circ$ ist nach VAN VLECK und FRANK ein Moment von 2,25 bzw. 2,4 Magnetonen zu erwarten; wir fanden $\chi_g = +44,3 \cdot 10^{-6}$ entsprechend 2,39 Magnetonen. Es ist jedoch fraglich, ob die Übereinstimmung nicht zufällig ist, da sich der Einfluß der Gitterfelder nicht ohne weiteres voraussagen läßt.

Die Darstellung der Dihalogenide

Als wir unsere Untersuchungen durchführten, war ein Difluorid einer seltenen Erde noch nicht dargestellt worden; in Hannover durchgeführte unveröffentlichte Versuche von W. KLEMM und W. SCHÜTH hatten vielmehr ergeben, daß sich SmF_3 und YbF_3 im Wasserstoffstrom nur zu etwa 5—10% reduzieren ließen. Inzwischen ist das Europiumdifluorid unabhängig von uns auch von G. BECK und W. NOWACKI³⁾ hergestellt worden und seine Gitterstruktur (CaF_2 -Gitter) bestimmt worden. Wir können uns daher auf einige kurze Angaben über unsere eigenen Erfahrungen beschränken⁴⁾.

Ein erster Versuch, das in einem Platinschiffchen befindliche Trifluorid im Quarzrohr mit Wasserstoff zu reduzieren, mißglückte; denn durch die Einwirkung des gebildeten Fluorwasserstoffs auf den Quarz bildete sich Wasser, so daß das erhaltene Produkt oxydhaltig war. Daher wurde bei einem zweiten Versuch das Schiffchen in ein 20 cm langes Platinrohr gesetzt, das ziemlich genau in das Quarzrohr paßte; ferner wurde für eine große Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs gesorgt. Reduziert wurde, nachdem schnell auf 900° angeheizt war, 3 Stunden lang bei 1100°C . Das erhaltene Produkt sah hellgelb aus und ergab nach dem Aufschluß mit Ätzkali 79,9% Eu (theor. 80,0%).

¹⁾ P. W. SELWOOD, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933), 4869.

²⁾ Vgl. z. B. A. FRANK, Physic. Rev. [2] **39** (1932), 119.

³⁾ G. BECK u. W. NOWACKI, Naturwiss. **27** (1938), 495.

⁴⁾ Unsere Beobachtungen über die Darstellung und die Kristallstruktur von EuF_3 wurden von W. DÖLL auf der Chemiedozententagung im Herbst 1937 in Leipzig vorgetragen; vgl. das Ref. in Angew. Chem. **50** (1937), 912.

Obgleich dieser Wert sehr gut stimmt, vermuten wir jedoch auf Grund der magnetischen Untersuchung (vgl. später), daß das Präparat noch einige Prozent Trifluorid (oder Oxyd?) enthielt.

Die Darstellung des Dichlorids und des Dijodids ist bereits von G. JANTSCH und Mitarbeitern¹⁾ beschrieben worden. Außerdem sind für die Bereitung des Dichlorides in letzter Zeit mehrfach genaue Vorschriften gegeben worden, da die Substanz zu Atomgewichtsbestimmungen benutzt worden ist²⁾. Ein von uns dargestelltes Präparat ergab 68,4% Eu und 31,8% Cl (ber. 68,2% bzw. 31,8%). Die entwickelten Wasserstoffmengen entsprachen bei verschiedenen Präparaten Gehalten zwischen 99,2 und 99,8% Eu⁺⁺. Da wir unsere Reduktion bei maximal 600° durchführten, waren die Präparate pulverförmig.

Als wir zur Darstellung des Dibromids das wasserhaltige Tribromid im Bromwasserstoffstrom bei allmählich bis zu 350° gesteigerter Temperatur erhitzen, erhielten wir ein schokoladenbraunes Produkt, das nach der magnetischen Messung schon etwa 90% Dibromid enthielt. Reduktion im Wasserstoffstrom bei bis zu 600° gesteigerter Temperatur ergab dann ein pulverförmiges, farbloses Präparat von Dibromid. Bei der Darstellung des Dijodids setzte bei der Entwässerung im Jodwasserstoffstrom die Jodabgabe schon dicht über 200° deutlich erkennbar ein; zur Sicherheit wurde auch hier am Schlusse noch im Wasserstoffstrom auf etwa 600° erhitzt. Auch dieses Präparat war pulverförmig.

Bei der Analyse des Dibromids und des Dijodids erhielten wir sehr gut stimmende Europiumwerte (gef. 49,7 bzw. 37,4%, ber. 48,7 bzw. 37,4%). Dagegen waren die Halogenwerte um etwa 2% zu hoch. Wie sich zeigte, rührt dies davon her, daß ein geringer Teil des Silbernitrates zu Metall reduziert wurde, das sich auch durch nachträgliche Behandlung mit Salpetersäure nicht vollständig herauslösen ließ. In Anbetracht der sehr gut stimmenden Europiumwerte und der klaren Löslichkeit der Präparate in Wasser haben wir darauf verzichtet, diese Fehlerquelle zu beseitigen.

Die magnetischen Eigenschaften der Europiumdihalogenide

Obwohl es bereits durch magnetische Messungen an zweiwertigen Verbindungen des Samariums und des Ytterbiums klar erwiesen ist, daß für diese der KOSSEL'sche Verschiebungssatz gilt³⁾, das heißt also, daß das magnetische Moment des zweiwertigen Ions dem

¹⁾ G. JANTSCH u. Mitarb., vgl. S. 233, Anm. 3.

²⁾ G. P. BAXTER u. F. D. TUENMLER, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938), 602; W. KAPFENBERGER, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938), 273.

³⁾ Vgl. W. KLEMM, Magnetochemie, Leipzig 1936, S. 177.

des dreiwertigen Ions der folgenden Erde entspricht, hielten wir es doch nicht für überflüssig, diesen Nachweis auch noch für die Dihalogenide des Europiums zu erbringen, da noch in neuester Zeit Zweifel daran geäußert worden sind, ob die Anwendung des KOSSEL'schen Verschiebungssatzes für derartige Verbindungen zulässig sei¹⁾. Wir fanden folgende χ_g -Werte:

T°	EuF_2	EuCl_2	EuBr_2	EuJ_2
292	+ 125	+ 119	+ 86	+ 64
195	+ 187	—	—	—
90	+ 400	+ 385	+ 281	+ 211

Daraus berechnen sich folgende effektive Momente in BOHR'schen Magnetonen:

T°	EuF_2	EuCl_2	EuBr_2	EuJ_2
292	7,4 ₆	7,9 ₂	7,9 ₃	7,8 ₅
195	7,4 ₇	—	—	—
90	7,4 ₂	7,9 ₀	7,9 ₇	7,8 ₈

Für das Gd^{+++} -Ion, das dieselbe Elektronenkonfiguration besitzt wie das Eu^{++} -Ion, ist theoretisch ein temperaturunabhängiges Moment von 7,94 Magnetonen zu erwarten. Dieses Moment sollte zudem durch die Einflüsse der Kristallfelder nur wenig verändert werden, da es sich um einen S-Term handelt. Die Tabelle zeigt, daß beim Europiumdichlorid, -dibromid und -dijodid die gefundenen Momente ausgezeichnet mit den von der Theorie geforderten übereinstimmen. Hier ist also der KOSSEL'sche Verschiebungssatz mit aller nur wünschenswerten Schärfe erfüllt. Weniger gut ist die Übereinstimmung beim Fluorid. Es kann natürlich sein, daß dies durch eine Veränderung des Momentes durch das Gitterfeld bedingt ist. Für wahrscheinlicher halten wir es jedoch, daß hier die Reduktion zum Difluorid nicht ganz vollständig war. Es erschien uns jedoch nicht lohnend, weitere Versuche zu dieser Frage anzustellen.

Dichtemessungen

Eine Dichtebestimmung für das Difluorid war nicht erforderlich, da sich hier aus der Kristallstruktur (CaF_2 -Typ) die Dichte

¹⁾ Vgl. die Diskussion NODDACK—BRUKL—KLEMM, Angew. Chem. 51 (1938), 576.

eindeutig ergibt. Die Dichte des Dichlorides ist inzwischen von G. P. BAXTER und F. D. TUEMMLER¹⁾ bestimmt worden. Wir konnten uns daher darauf beschränken die Dichte des Dibromids und Dijodids zu ermitteln. Mit Petroleum als Sperrflüssigkeit bestimmten wir nach der im Hannoverschen Institut üblichen Methode für EuBr_2 $d_4^{25} = 5,44$, für EuJ_2 $d_4^{25} = 5,50$. Diese Werte stellen Minimalwerte dar, da sie an pulverförmigen Präparaten ermittelt worden sind. Sie können keinen Anspruch auf sehr große Genauigkeit machen, da nur jeweils eine Bestimmung durchgeführt wurde, um das Material nicht übermäßig zu beanspruchen. Eine Auswertung wird an späterer Stelle²⁾ vorgenommen werden, wenn wir die Ergebnisse unserer Strukturbestimmungen an Dihalogeniden erörtern.

Ammoniakate von Europiumdichlorid

Untersuchungen von W. KLEMM und Mitarbeitern³⁾ hatten ergeben, daß die Ammoniakate von SmCl_2 und YbCl_2 eine große Ähnlichkeit mit denen der Erdalkalimetallhalogenide, insbesondere von CaCl_2 und SrCl_2 , aufweisen. In beiden Fällen war jedoch eine sichere Feststellung der niedrigsten Ammoniakate nicht möglich, da sich die Ammoniakate beim Abbau teilweise unter Ammonolyse und Wasserstoffentwicklung zersetzten. Wir hofften, daß beim EuCl_2 diese Schwierigkeit nicht auftreten würde, wurden jedoch enttäuscht. Auch hier waren die Druckwerte am Schluß des Abbaus schlecht reproduzierbar; je nach der Dauer und der Temperatur des Abbaus waren am Ende 10—20% des Europiums in die dreiwertige Form übergegangen. Wir müssen uns daher auch hier mit der Angabe begnügen, daß EuCl_2 — ebenso wie SmCl_2 und YbCl_2 sowie alle Erdalkalimetallhalogenide — ein Oktammin bildet. Dieses ist gelb gefärbt und geht beim Abbau in eine blaßgelbe Verbindung über, die wahrscheinlich ein Monammin ist. Der Zersetzungsdruck des Oktamins bei 0° C beträgt etwa 35 mm Hg.

Wir danken der Auergesellschaft für die Überlassung von Ausgangsmaterial, Herrn Prof. TOMASCHEK, Frl. MEHNERT und Herrn BRAUER für die röntgenspektroskopische Reinheitsprüfung unseres Europiums.

¹⁾ G. P. BAXTER u. F. D. TUEMMLER, J. Amer. chem. Soc. 60 (1938), 602.

²⁾ Vgl. die nachstehende Mitteilung.

³⁾ W. KLEMM u. J. ROCKSTROH, Z. anorg. allg. Chem. 176 (1928), 181; W. KLEMM u. W. SCHÜTH, Z. anorg. allg. Chem. 184 (1929), 353.

Zusammenfassung

1. Es wurden die Dihalogenide des Europiums dargestellt.
2. Das magnetische Verhalten entspricht dem KOSSEL'schen Verschiebungssatz.
3. Es wurden die Dichten von EuBr_2 und EuJ_2 bestimmt.
4. EuCl_2 bildet — wie die Erdalkalimetallhalogenide, SmCl_2 und YbCl_2 — ein Oktammin. Die Feststellung des niedrigsten Ammoniakates — wahrscheinlich liegt ein Monammin vor — läßt sich infolge von Zersetzungsreaktionen nicht sicher durchführen.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1939.

**Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen
der seltenen Erden. VII.¹⁾**

Über die Struktur einiger Dihalogenide²⁾

VON WALTER DÖLL und WILHELM KLEMM

Mit 6 Abbildungen im Text

Über die Struktur der Dihalogenide der Metalle der seltenen Erden war, als wir unsere Untersuchungen begannen, noch nichts bekannt. Auf diesem Gebiet etwas Klarheit zu schaffen, schien um so wünschenswerter, als man auch über die Struktur anderer Dihalogenide durchaus noch nicht in hinreichendem Maße unterrichtet ist. So sind z. B. in der Reihe der Erdalkalimetall-Halogenide noch zahlreiche Strukturen nicht bestimmt worden (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1

Übersicht über die bisher bekannten Strukturen der Erdalkalimetall-Halogenide

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	J ₂
Mg	TiO ₂	CdCl ₂	CdJ ₂	CdJ ₂
Ca	CaF ₂	~ TiO ₂	—	CdJ ₂
Sr	CaF ₂	CaF ₂	—	—
Ba	CaF ₂	—	—	—

Daher kann für die Dihalogenide eine allgemeine Übersicht über die strukturbestimmenden Faktoren, die auch feinere Züge, z. B. den Einfluß der Polarisierbarkeit, umfaßt, noch nicht gegeben werden. Gerade für diese Frage Material zu liefern, war ein wesentliches Ziel unserer Untersuchung. Vorauszusehen war, daß die zweiwertigen Ionen der seltenen Erden zwar eine ähnliche Größe besitzen wie die Erdalkali-Ionen, daß sie aber wegen ihrer größeren Elektronenzahl wesentlich stärker polarisierbar sind. Sie dürften sich somit von den Erdalkali-Ionen in dem gleichen Sinne — wenn auch nicht so stark — unterscheiden, wie etwa das Silber-Ion (Cuprotypus) vom

¹⁾ VI. vgl. die vorhergehende Mitteilung.

²⁾ D 86.

Natrium-Ion. Ein Vergleich zwischen den Erdalkalimetall-Halogeniden und den Dihalogeniden der Metalle der seltenen Erden war daher von besonderem Interesse. Wir haben uns infolgedessen bemüht, auch die Lücken bei den Erdalkalimetall-Halogeniden nach Möglichkeit aufzufüllen.

Eine vollständige Strukturbestimmung erfordert im allgemeinen, soweit nicht ganz besonders einfache Verhältnisse vorliegen, die Untersuchung von Einkristallen. Ihre Herstellung ist meist nur dann möglich, wenn reichlich Material zur Verfügung steht. Auch dann können noch große Schwierigkeiten auftreten, wenn mehrere Modifikationen des betreffenden Stoffes existieren, wenn die Stoffe sehr luftempfindlich sind und ähnliches mehr. Wir sind daher zur Gewinnung eines ersten Überblickes so vorgegangen, daß wir DEBYE-Aufnahmen an Pulvern durchführten und diese mit den Aufnahmen solcher Stoffe verglichen, deren Strukturen bereits durch ausführliche Untersuchungen an Einkristallen geklärt worden sind. Wenn ein dem äußeren Aussehen nach ähnliches Röntgenbild gefunden war, versuchte man dann eine Indizierung durchzuführen, indem man annahm, daß die einander entsprechenden Linien Ebenen mit gleichen Indizes zugehören, wobei man natürlich den Linien mit niederen Winkeln bevorzugte Bedeutung zuerkannte. Ließ sich der Film auf Grund dieser Aufnahme mit hinreichender Genauigkeit ohne jeden Rückstand indizieren, so wurde geprüft, ob die so ermittelte Elementarzelle das pyknometrisch ermittelte Molekularvolumen ergab, wenn man annahm, daß die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle die gleiche war wie in der Vergleichssubstanz. War auch hier die Übereinstimmung ausreichend, so ist gewiß noch keine absolute Sicherheit dafür gewonnen, daß dieser Strukturvorschlag richtig ist; er ist aber zumindest sehr wahrscheinlich. Er wird weiterhin gestützt, wenn sich zeigen läßt, daß er den bisher erkannten allgemeinen Bauprinzipien der Kristallchemie entspricht.

Aber auch in den Fällen, in denen sich eine Übereinstimmung mit einer der benutzten Vergleichsstrukturen nicht ergab, ist eine solche Untersuchung nicht überflüssig. Es lassen sich dann wenigstens diese Strukturen für die betreffende Verbindung ausschalten.

1. Die experimentelle Durchführung der Untersuchung

Ausgangsmaterial. Zur Verwendung kamen analysenreine Kalzium- und Bariumsalze. Beim Strontium wurden die besten käuflichen Präparate benutzt. Die Frage der Reinheit spielt hier

im Augenblick eine geringe Rolle, da wir eine der noch unbekannten Strontiumhalogenid-Strukturen doch nicht aufklären konnten. Über die Reinheit des verwendeten Europiumpräparates vergleiche man die vorhergehende Abhandlung. Das Samarium war uns von der Auergesellschaft überlassen; es enthielt nach einer röntgenspektroskopischen Untersuchung von Herrn Prof. Dr. W. FISCHER, Freiburg i. Br., keine nennenswerten Mengen von anderen Erden. Das Ytterbium ist ein von A. BRUKL hergestelltes und von Frau Dr. I. NODDACK, Freiburg i. Br., als rein erkanntes Präparat, daß wir Herrn Generaldirektor Dr. Dr.-Ing. e. h. FEIT, Berlin, verdanken.

Darstellung der Dihalogenide. Analysen. Die Darstellung der Erdalkalihalogenide erfolgte durch Entwässern der Hydrate im Hochvakuum. Alle Präparate lösten sich ohne Trübung in Wasser und ergaben hinreichend gut mit der Theorie übereinstimmende Analysenwerte. Über die Darstellung der Europiumdihalogenide ist in der vorhergehenden Mitteilung berichtet, in der auch Analysenzahlen angegeben sind. Die Darstellung der Samariumdihalogenide¹⁾ erfolgte nach grundsätzlich den gleichen Methoden, jedoch mußte namentlich beim Chlorid länger und bei höheren Temperaturen reduziert werden. Bei den hier verwendeten geringen Substanzmengen hatten wir dabei die Schwierigkeiten, die sonst bei der Darstellung von Samariumdichlorid und -dibromid auftreten, nicht.

Tabelle 2
Analysenergebnisse

	% Halogen			% Erdmetall		% Halogen	
	gef.	ber.		gef.	ber.	gef.	ber.
CaCl ₂	63,9	63,9	SmCl ₂	67,9	68,0	32,1	32,0
Br ₂	80,0	80,0	Br ₂	48,4	48,5	51,6	51,5
SrBr ₂	64,8	64,6	J ₂	37,2	37,2	62,7	62,8
J ₂	74,5	74,3	YbCl ₂	70,9	70,9	29,0	29,1
BaCl ₂	34,2	34,1	Br ₂	52,1	52,0	47,9	48,0
Br ₂	53,9	53,8	J ₂	40,6	40,5	58,7	59,5
J ₂	65,2	64,9					

Unsere Präparate dürften recht hochprozentig gewesen sein; zwar haben wir Bestimmungen des entwickelten Wasserstoffs nicht durchgeführt, aber die Analysen der ohne jede Trübung in Wasser löslichen Präparate stimmten so gut, wie man es nur erwarten kann,

¹⁾ Vgl. G. JANTSCH, H. RÜPING u. W. KUNZE, Z. anorg. allg. Chem. **161** (1927), 210; W. KLEMM u. J. ROCKSTROH, Z. anorg. allg. Chem. **176** (1928), 181; W. PRANDTL u. H. KÖGL, Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928), 265.

mit den theoretischen Werten überein. Die Darstellung der Ytterbiumdihalogenide ist von G. JANTSCH, N. SKALLA und H. JAWUREK¹⁾ beschrieben worden. Bei unseren Versuchen machte die Darstellung des Chlorids und Bromids keine Schwierigkeiten. Entsprechend den Angaben von JANTSCH und Mitarbeitern gelang es auch uns nicht, das Jodid durch Entwässerung des Hydrates darzustellen, da man so nur durch Oxyd verunreinigte Präparate erhielt. Deshalb mußten auch wir vom Chlorid ausgehen, das sich durch ausgiebige Behandlung mit gasförmigem Jodwasserstoff in das Jodid überführen läßt. Das so erhaltene Ytterbium II-jodid zeigte meist ebenfalls einen geringen Oxydgehalt. In einem Falle gelang es jedoch, ein klar in Wasser lösliches, kanariengelbes Präparat zu erhalten, das sich bei der potentiometrischen Titration als praktisch frei von Chlorid erwies und den richtigen Jodwert zeigte. Dieses Präparat wurde dann zu den entscheidenden Messungen benutzt. Eine Übersicht über die Analysenergebnisse gibt Tabelle 2.

Die Röntgenuntersuchung. Zur Röntgenuntersuchung mußten die Präparate aus dem zur Darstellung benutzten Schiffchen in die Markröhrchen umgefüllt werden, was in einer Apparatur erfolgte, die den Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit gestattete. Dabei zeigte es sich, daß die Überführung pulverförmiger Substanzen aus dem Reaktionsrohr in die Umfüllapparatur sehr schwierig war, weil diese allzu leicht Luftfeuchtigkeit anziehen. Wir haben daher in den meisten Fällen die Präparate am Schluß der Darstellung bis zum Schmelzen erhitzt, weil die erstarrten Schmelzkuchen wesentlich widerstandsfähiger sind. Das Pulvern dieser salzartigen Stoffe erwies sich bei den Röntgenaufnahmen — anders als bei vielen metallischen Stoffen — als unerheblich für die Schärfe der Diagramme. Nach dem Pulvern wurden die Stoffe noch kurze Zeit im Vakuum auf etwa 200° erhitzt.

Die Röntgenaufnahmen erfolgten in der Regel mit Kobaltstrahlung, da man so größere Linienabstände erhielt als mit Kupferstrahlung und daher bei den meist sehr linienreichen Diagrammen besser vergleichen konnte. Freilich mußte man dabei in Kauf nehmen, daß von den stärksten Reflexen auch β -Linien auftraten. Nur bei den Jodiden haben wir meist mit Kupferstrahlung gearbeitet, denn die Diagramme dieser Stoffe waren ziemlich verschwommen

¹⁾ G. JANTSCH, N. SKALLA u. H. JAWUREK, Z. anorg. allg. Chem. 201 (1931), 207; für das Dichlorid vgl. auch W. KLEMM u. W. SCHÜTH, Z. anorg. allg. Chem. 184 (1929), 352.

und zeigten starke Untergrundschwärzung. Hier gab die Kupferstrahlung ein kontrastreicherer Bild, das man besser vermessen konnte.

Da es bei unseren Untersuchungen in erster Linie darauf ankam den Strukturtypus zu ermitteln, haben wir in der Regel darauf verzichtet, Aufnahmen unter Beimischung einer als Eichsubstanz dienenden Substanz (z. B. Silber, Kaliumchlorid) zu machen. Dadurch können unsere Aufnahmen sehr hohen Ansprüchen an eine Genauigkeit der Gitterkonstanten nicht genügen. Wir haben jedoch durch mehrfach gesondert durchgeführte Aufnahmen mit reinem Kaliumchlorid die Dimensionen unserer DEBYE-Kammern kontrolliert. Da diese Aufnahmen auch nach größeren Zeitabständen untereinander sehr gut übereinstimmten, glauben wir, daß die von uns ermittelten Gitterkonstanten keine systematischen Fehler enthalten und durchaus den üblichen Grad von Zuverlässigkeit besitzen.

Dichtemessungen. Die für die Auswertung unserer Messung erforderlichen Dichten konnte man zum Teil der Literatur entnehmen. Neu bestimmt haben wir die Dichten der in der Tabelle 3 verzeichneten Verbindungen. Als Sperrflüssigkeit wurde Petroleum verwendet. Von jedem Stoff wurde nur eine Dichtemessung durchgeführt, um das Material zu schonen.

Tabelle 3
Dichtemessungen

	d_{25}^{25}
SmJ ₂	5,46 ₉
YbBr ₂	5,90 ₈
YbJ ₂	5,70 ₂

2. Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchung

a) Fluoritstruktur (C1-Typ). Das sehr einfache Diagramm von Europiumdifluorid führte zu einer Bestätigung der von vornherein sehr naheliegenden Annahme, daß Flußspatstruktur vorliegt. Darüber ist bei der Chemiedozententagung in Leipzig im Oktober 1937 berichtet worden¹⁾. Unabhängig von uns haben auch G. BECK und W. NOWACKI²⁾ die Struktur des Europiumdifluorides bestimmt. Daher erübrigt sich eine Angabe unserer Meßdaten und des Strukturbeweises.

Leider stimmt die von den Schweizer Autoren bestimmte Gitterkonstante a nicht sehr gut mit unserem Wert überein, denn sie fanden $a = 5,79_8$ Å, wir dagegen $a = 5,82_3$ Å. Die Differenz liegt außerhalb der Meßgenauigkeit. Vermutlich sind beide Präparate nicht ganz frei von Trifluorid gewesen, das wahrscheinlich mit dem Difluorid Mischkristalle bildet. Bis zu einer endgültigen Klärung wird man sich mit dem Mittelwert der beiden Angaben ($a = 5,81$) begnügen müssen.

¹⁾ Referat: Angew. Chem. 50 (1937), 912.

²⁾ G. BECK u. W. NOWACKI, Naturwiss. 26 (1938), 495.

b) Kalziumchloridstruktur (C 35-Typ). Durch eine Untersuchung von H. K. VAN BEVER und W. NIEUVENKAMP¹⁾ ist festgestellt worden, daß die Struktur des Kalziumchlorids der des Rutil sehr ähnlich ist. Das Kalziumchloridgitter entsteht durch eine Deformation der tetragonalen Zelle des Rutil zur rhombischen Struktur, wobei aber die *a*-Achse von der *b*-Achse nicht sehr verschieden ist. Hand in Hand damit geht eine geringe Drehung des aus den Anionen gebildeten Oktaeders um die *c*-Achse. Diese Struktur konnte allerdings von den Verfassern nur an aus der Schmelze erhaltenen Einkristallen festgestellt werden, Pulverdiagramme wichen davon etwas ab.

Als wir an einem durch Erhitzen des Hydrates im Hochvakuum erhaltenen Pulver von Kalziumchlorid eine DEBYE-Aufnahme machten, erhielten wir ein Diagramm, das sich nach der von den holländischen Autoren angegebenen Struktur sehr gut indizieren ließ (vgl. Tabelle 4). Die aus unseren Aufnahmen folgenden Gitterkonstanten ($a = 6,22$, $b = 6,42$, $c = 4,15$ Å) stimmen mit denen der holländischen Autoren ($a = 6,24$, $b = 6,43$, $c = 4,20$ Å) recht befriedigend überein. Ebenso entspricht das daraus berechnete Molekularvolumen ($50,3 \text{ cm}^3$) recht gut dem aus pyknometrischen Messungen abgeleiteten ($51,6 \text{ cm}^3$), wenn man bedenkt, daß die pyknometrisch bestimmten Dichten fast immer etwas zu klein ausfallen.

Tabelle 4

Indizes	CaCl ₂			CaBr ₂		
	Intensität	sin ² ϑ		Intensität	sin ² ϑ	
		gef.	ber.		gef.	ber.
1 1 0	m	0,0401	0,0400	m	0,0357	0,0355
1 0 1	ss	0,0679	0,0669	—	—	—
1 1 1	stst	0,0870	0,0863	stst	0,0788	0,0779
1 2 0	m	0,0991	0,0981	st	0,0864	0,0861
2 1 1	st	0,1477	0,1482	st	0,1343	0,1338
2 2 0	m	0,1609	0,1600	m	0,1421	0,1420
0 0 2	m	0,1860	0,1850	st	0,1700	0,1695
0 3 1	st	0,2211	0,2206	st	0,1942	0,1942
3 0 1	m	0,2321	0,2320	s	0,2097	0,2099
3 1 1	m	0,2515	0,2514	m	0,2262	0,2268
3 2 0	—	—	—	s	0,2350	0,2350
2 0 2	—	—	—	s	0,2440	0,2440
1 2 2	mst	0,2839	0,2831	st	0,2560	0,2556
0 4 0	—	—	—	m	0,2699	0,2700
1 4 0	m	0,3306	0,3306	s	0,2894	0,2886
4 0 0	—	—	—	s	0,2982	0,2980
2 2 2	st	0,3455	0,3450	m	0,3119	0,3115

¹⁾ H. K. VAN BEVER u. W. NIEUVENKAMP, Z. Kryst. 90 (1935), 374.

Aufnahmen von Kalziumbromid zeigten, daß hier offenbar eine ganz entsprechende Struktur vorliegt (vgl. Abb. 1 und Tabelle 4). Die gefundenen Linien lassen sich restlos mit einer rhombischen Elementarzelle mit $a = 6,55$, $b = 6,88$ und $c = 4,34$ Å indizieren.

Das Achsenverhältnis $a:b:c$ ist dem des Kalziumchlorids sehr ähnlich (CaCl_2 — $a:b:c = 0,97:1:0,65$; CaBr_2 — $0,95:1:0,63$). Die Verzerrung der tetragonalen Zelle ist somit, wie von vornherein zu erwarten war, eine Kleinigkeit größer.

Da außerdem das aus der Röntgenmessung folgende Molekularvolumen ($59,2 \text{ cm}^3$) mit dem pyknometrischen ($59,6 \text{ cm}^3$) sehr befriedigend übereinstimmt, glauben wir, daß die Annahme, daß hier ein dem Kalziumchlorid sehr ähnliches Gitter vorliegt, zu Bedenken keine Veranlassung gibt.

c) Kadmiumjodid-Struktur (C6-Typ). Den bei den Dihalogeniden ziemlich verbreiteten Kadmiumjodid-Typ¹⁾ haben wir nur bei einer Verbindung gefunden, nämlich beim Ytterbiumdijodid. Tabelle 5 zeigt das Nähere über die Lage und Intensität der Linien.

Tabelle 5
Ytterbiumdijodid

Indizes	$\sin^2 \vartheta$		Intensität	
	gef.	ber.	gef.	ber.
0 1 1	0,0525	0,0515	st	196
0 1 2	0,0884	0,0883	st	120
1 1 0	0,1175	0,1180	st	82
1 1 1	0,1307	0,1302	s	23
0 1 3	0,1502	0,1494	m	48
0 2 1	0,1700	0,1695	m	39
0 0 4	0,1963	0,1959	m ²⁾	12
0 2 2	0,2068	0,2063	m	32
1 1 3	0,2284	0,2281	m ²⁾	9
0 2 3	0,2675	0,2674	s	18
1 2 1	0,2879	0,2874	mst	32
1 1 4	0,3135	0,3139	mst	33
1 2 2	0,3241	0,3242	m	30

¹⁾ Wir verstehen hier und im folgenden unter CdJ_2 -Typ die früher für CdJ_2 angenommenen C6-Struktur.

²⁾ Die Linien — in Abb. 2 mit \uparrow bezeichnet — koinzidieren mit einer starken Linie des Oxyjodids und erscheinen daher zu stark.

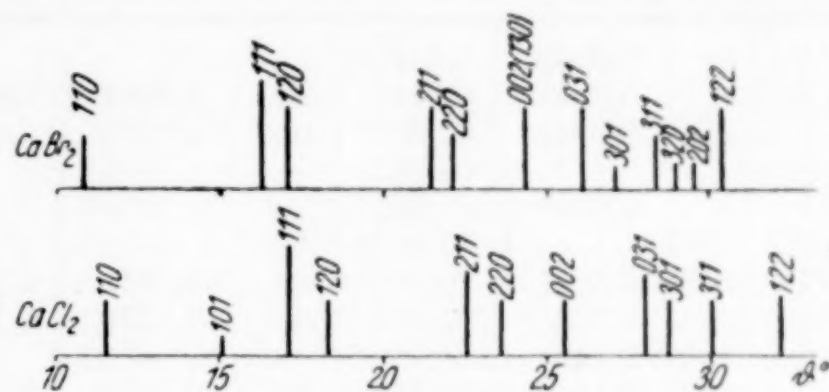


Abb. 1. DEBYE-Aufnahmen von CaCl_2 und CaBr_2
(Co-Strahlung, β -Linien weggelassen)

Indiz.	EuCl ₂			SmCl ₂			PbCl ₂		
	Int. gef.	sin ² θ		Int. gef.	sin ² θ		Int. gef.	sin ² θ	
		gef.	ber.		gef.	ber.		gef.	ber.
1 0 1	m	0,0502	0,0496						
0 1 2	st	0,0545	0,0544	ms	0,0541	0,0538	m	0,0533	0,0530
1 1 1	st	0,0644	0,0638	ms	0,0635	0,0635	st	0,0631	0,0627
1 2 0			0,0963	—	—	—	ss	0,0949	0,0943
0 2 2	s	0,0950	0,0969	—	—	—			0,0944
1 1 2			0,0940	—	—	—	—	—	—
1 2 1	stst	0,1071	0,1063	st	0,1060	0,1056	st	0,1049	0,1041
1 0 3	st	0,1308	0,1300	m	0,1290	0,1287	st	0,1284	0,1273
0 3 1	s	0,1385	0,1378	—	—	—	ss	0,1349	0,1340
1 1 3	m	0,1458	0,1442	m	0,1434	0,1428	ss	0,1421	0,1411
2 0 0			0,1582			0,1580			0,1563
0 0 4	st	0,1596	0,1608	st	0,1584	0,1587	m	0,1565	0,1568
0 3 2	st	0,1680	0,1680	st	0,1667	0,1664	m	0,1648	0,1634
1 3 1	st	0,1786	0,1774	st	0,1766	0,1761	st	0,1733	0,1731
1 2 3	st	0,1874	0,1867	st	0,1853	0,1849	st	0,1833	0,1826
2 2 4	m	0,3765	0,3757	m	0,3723	0,3729	ss	0,3689	0,3684
2 4 0	ss	0,3867	0,3852	s	0,3833	0,3830	s	0,3765	0,3773
0 5 2	sss	0,3960	0,3952	s	0,3918	0,3916	—	—	—
1 5 1	m	0,4046	0,4046	m	0,4012	0,4013	m	0,3943	0,3941
0 2 6	m	0,4183	0,4185	m	0,4132	0,4132	st	0,4080	0,4081
3 2 1	m	0,4235	0,4227	m	0,4209	0,4215	ss	0,4166	0,4168
3 0 3	s	0,4451	0,4464				m	0,4391	0,4399

*) Die 101-Linie ist beim SmCl₂ und den Pb- und Ba-Halogeniden wegen allgemeiner Schwärzung nicht zu erkennen. Das gleiche gilt von einigen weiteren Linien des BaBr₂ und BaJ₂.

Die Übereinstimmung ist überall befriedigend. Mit den aus unserer Bestimmung folgenden Gitterkonstanten ($a = 4,48$, $c = 6,96$ Å) folgt ein Molekularvolumen von 73,3 cm³, während sich aus der von uns bestimmten Dichte ein Molekularvolumen von 74,8 cm³ berechnet.

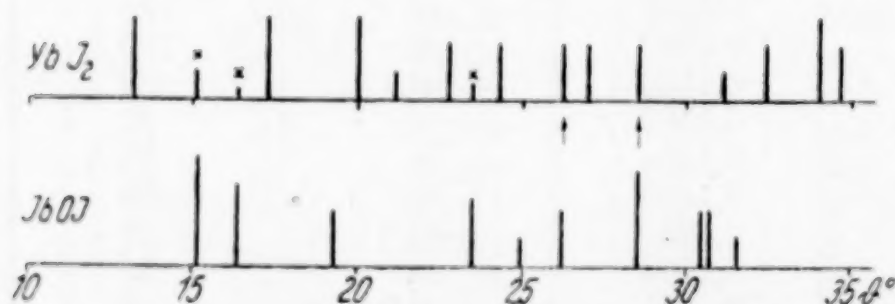


Abb. 2. DEBYE-Aufnahmen von YbJ₂ und YbOJ (Cu-Strahlung)

Zu bemerken ist hier allerdings folgendes: Auch das Beste der von uns untersuchten Präparate zeigte noch einige schwache Linien, die im Kadmiumjodid-Typ nicht unterzubringen sind.

Diese Linien waren um so intensiver, je geringer die Reinheit der Präparate war. Bei einem unserer ersten Präparate, bei dem wir versucht hatten, im Hochvakuum zu entwässern und das ziemlich genau der Zusammensetzung eines Oxyjodids YbOJ entsprach, erhielten wir überhaupt nur dieses Diagramm (Abb. 2). Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, daß die ganz schwachen, nicht dem Kadmiumjodid-Typ des Ytterbium-

belle 6*)**)

BaCl ₂			PbBr ₂			BaBr ₂			BaJ ₂		
Int.	sin ² θ		Int.	sin ² θ		Int.	sin ² θ		Int.	sin ² θ	
gef.	gef.	ber.	gef.	gef.	ber.	gef.	gef.	ber.	gef.	gef.	ber.
m	0,0502	0,0497	m	0,0479	0,0476						
m	0,0589	0,0583	m	0,0573	0,0571						
—	—	—			0,0854						
—	—	—	m	0,0845	0,0847	ss	0,0802	0,0801			
s	0,0859	0,0858			0,0835	s	0,0774	0,0774	s	0,0679	0,0676
stst	0,0986	0,0976	st	0,0945	0,0942	stst	0,0884	0,0879	st	0,0764	0,0767
st	0,1192	0,1186	st	0,1158	0,1152	st	0,1071	0,1071	st	0,0929	0,0932
ss	0,1272	0,1268	ss	0,1204	0,1201	m	0,1142	0,1141	m	0,0986	0,0987
st	0,1325	0,1317	s	0,1290	0,1276	m	0,1198	0,1188	m	0,1038	0,1034
st	0,1458	0,1443	st	0,1435	0,1435	st	0,1314	0,1303	st	0,1153	0,1150
		0,1465	—	—	—			0,1320			0,1143
st	0,1545	0,1542	m	0,1465	0,1465	st	0,1397	0,1389	m	0,1204	0,1201
st	0,1635	0,1629	st	0,1565	0,1560	st	0,1471	0,1467	m	0,1278	0,1275
st	0,1713	0,1709	st	0,1648	0,1647	m	0,1539	0,1541	ms	0,1337	0,1339
st	0,3422	0,3431	—	—	—	ss	0,3079	0,3093	—	—	—
m	0,3538	0,3533	—	—	—	sss	0,3192	0,3183	—	—	—
s	0,3630	0,3628	s	0,3430	0,3442	—	—	—	—	—	—
m	0,3714	0,3715	m	0,3538	0,3537	m	0,3347	0,3344	m	0,2903	0,2902
ms	0,3816	0,3823	st	0,3668	0,3668	m	0,3438	0,3440	m	0,2982	0,2982
ms	0,3858	0,3862	s	0,3813	0,3813	m	0,3496	0,3488	m	0,3079	0,3079
ms	0,4072	0,4072	m	0,4023	0,4023	ss	0,3680	0,3680	s	0,3233	0,3234

**) Die Linien mit einem mittleren Winkelbereich sind in die Tabelle nicht aufgenommen.

dijodids zugehörnden Linien — in der Abb. 2 mit × bezeichnet — einer geringen Verunreinigung durch Oxyjodid zuzuschreiben sind. Dieser Gehalt an Oxyjodid ist sicherlich klein; denn das Ytterbiumoxyjodid ergab schon bei einer halbstündigen Belichtung ein intensives Diagramm, während das Ytterbiumdijodid-Diagramm zwei Stunden lang belichtet werden mußte, damit man eine hinreichende Linienintensität erhielt.

d) Bleichlorid-Struktur (C 23-Typ). Bei einer ganzen Reihe der von uns untersuchten Verbindungen traten Diagramme auf, die denen des Bleidichlorides und Bleidibromides sehr ähnlich waren. Diese beiden Verbindungen kristallisieren nach H. BRÄKKEN und L. HARANG¹⁾ in einer besonderen rhombischen, pseudohexagonalen Struktur, die ziemlich verwickelt ist. In ihr sind um jedes Pb⁺⁺-Ion 9 Cl⁻-Ionen in einer annähernd hexagonalen Kugelpackung angeordnet. Allerdings weisen die Abstände der Chlor-Ionen von den Blei-Ionen ziemlich große Unterschiede auf, sie schwanken um einen mittleren Wert von 3,0 Å um etwa 10% nach oben und nach unten.

¹⁾ L. HARANG, Z. Kryst. 68 (1928), 123.

Die Bleichlorid-Struktur zeichnet sich ferner dadurch aus, daß eine besonders dichte Packung vorliegt. So beträgt z. B. das Molvolumen von Bleidifluorid, das in seiner Zimmertemperatur-Modifikation

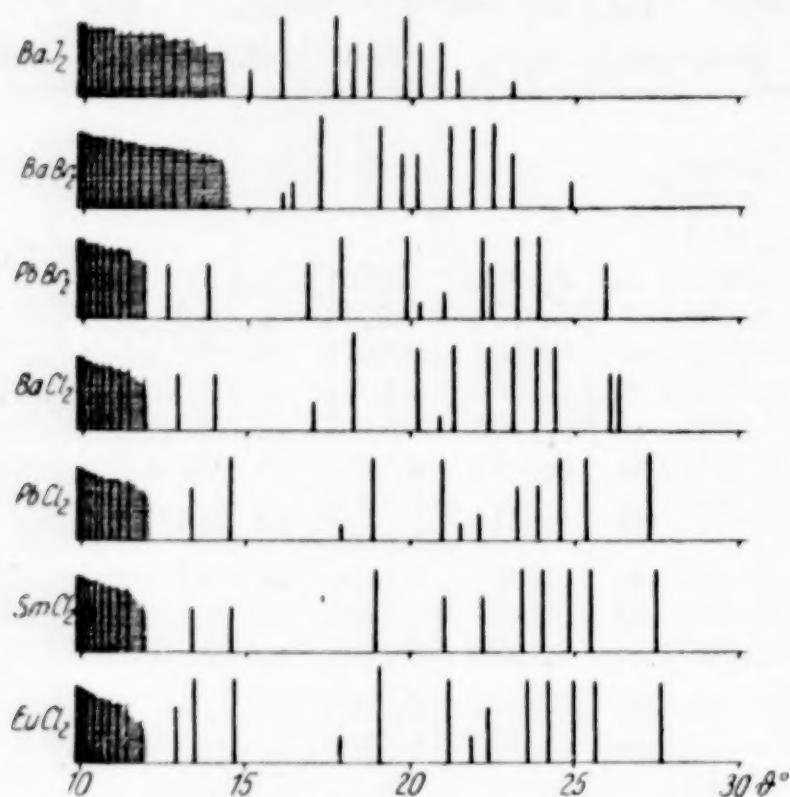


Abb. 3. DEBYE-Aufnahmen von BaCl_2 , BaBr_2 , BaJ_2 , SmCl_2 , EuCl_2 , PbCl_2 und PbBr_2 (Co-Strahlung, β -Linien weggelassen)

ebenfalls im Bleichlorid-Typ kristallisiert, $28,1 \text{ cm}^3$, während die Hochtemperaturform dieses Stoffes, die im Fluorit-Typ kristallisiert, ein Molvolumen von $31,6 \text{ cm}^3$ aufweist.

Die Verbindungen, bei denen nach dem Gesamthabitus der Diagramme auf Bleichlorid-Typ zu schließen ist, sind: Bariumchlorid, Bariumbromid, Bariumjodid, Samariumdichlorid und Europiumdichlorid (vgl. Abb. 3). Wie die Tabelle 6 (S. 246/247) zeigt,

lassen sich alle gefundenen Linien unter dieser Annahme indizieren. Die berechneten Gitterkonstanten und Molvolumina sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung mit den pyknometrisch bestimmten Dichten durchweg befriedigend.

Tabelle 7

	EuCl ₂	SmCl ₂	PbCl ₂	BaCl ₂	PbBr ₂	BaBr ₂	BaJ ₂
Gitter- konstanten: {	a = 4,49 ₃	4,49 ₇	4,52 ₀	4,70 ₅	4,71 ₇	4,94 ₈	5,26 ₈
	b = 7,49 ₉	7,53 ₂	7,60 ₅	7,82 ₃	8,03 ₈	8,24 ₇	8,86 ₂
	c = 8,91 ₄	8,97 ₃	9,02 ₇	9,33 ₃	9,51 ₈	9,83 ₈	10,56 ₆
Dichte röntg.	4,89 ₉	4,80 ₇	5,91 ₈	4,00 ₂	6,71 ₄	4,88 ₈	5,23 ₆
Molv. röntg.	45,5	46,0	47,0	52,0	54,7	60,8	74,7
Molv. pyk.	45,8	48,0	47,1	53,2	55,7	62,2	76,0

Für Bleidichlorid liegen bereits die Bestimmungen der Gitterkonstanten auf Grund von Präzisionsbestimmungen¹⁾ vor: $a = 4,52_5 \pm 2$, $b = 7,60_8 \pm 2$, $c = 9,03_0 \pm 2$ Å. Diese Werte stimmen mit unseren sehr gut überein. Für Bleidibromid liegen nur zwei ältere, weniger genaue Bestimmungen vor: H. BRÄKKEN und L. HARANG²⁾ fanden: $a = 4,70_6$, $b = 7,98_9$, $c = 9,47_5$ Å;

¹⁾ H. BRÄKKEN, Z. Kryst. 83 (1932), 222.

²⁾ H. BRÄKKEN u. L. HARANG, Z. Kryst. 68 (1928), 123.

W. NIEUWENKAMP und J. M. BIJVOET¹⁾ dagegen: $a = 4,7_{15} \pm 10$, $b = 8,2_0 \pm 1$, $c = 9,4_{85} \pm 10$ Å. Wir glauben, daß unsere Bestimmung zuverlässiger ist als diese älteren Messungen.

e) Strukturen, die noch nicht aufgeklärt werden konnten. Noch nicht aufgeklärt werden konnten die Strukturen von Ytterbiumdichlorid, Strontiumbromid, Samariumdibromid, Europiumdibromid und Ytterbiumdibromid, sowie die der Jodide des Strontiums, Samariums und Europiums. Diese Verbindungen besitzen sicher nicht folgende Strukturen: Rutil-, Kalziumchlorid-, Fluorit-, Kadmiumchlorid-, Kadmiumjodid- und Bleichlorid-Typus. Ferner können wir den Abb. 4 und 5 folgendes entnehmen:

1. Strontiumbromid, Samarium- und Europiumdibromid besitzen untereinander ähnliche Strukturen (vgl. Abb. 4), Ytterbiumdibromid ist jedoch anders gebaut.

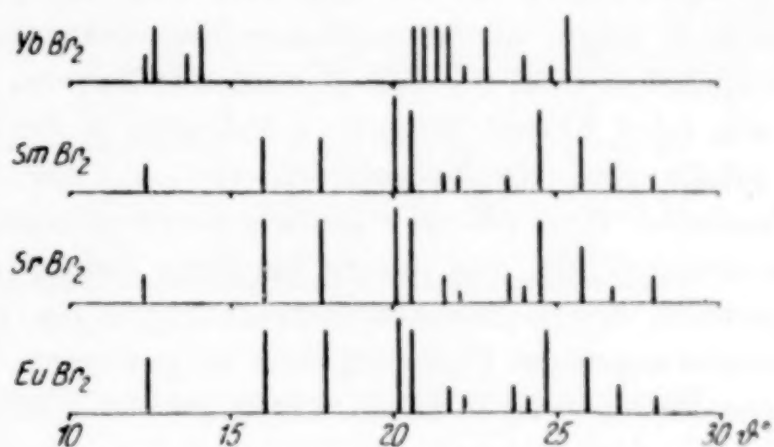


Abb. 4. DEBYE-Aufnahmen von SrBr_2 , SmBr_2 , EuBr_2 und YbBr_2 (Co-Strahlung, β -Linien weggelassen)

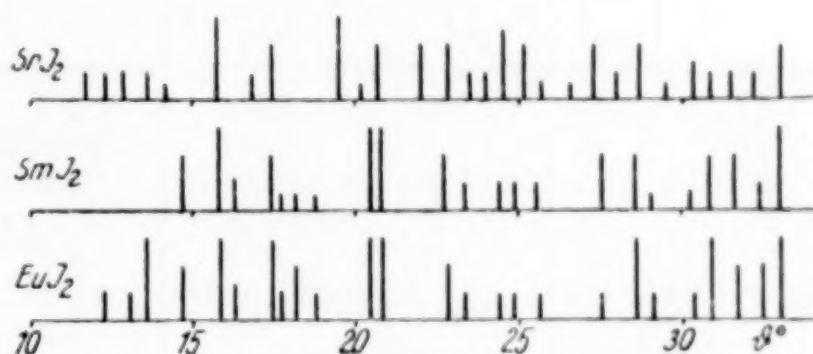


Abb. 5. DEBYE-Aufnahmen von SrJ_2 , SmJ_2 und EuJ_2 (Cu-Strahlung)

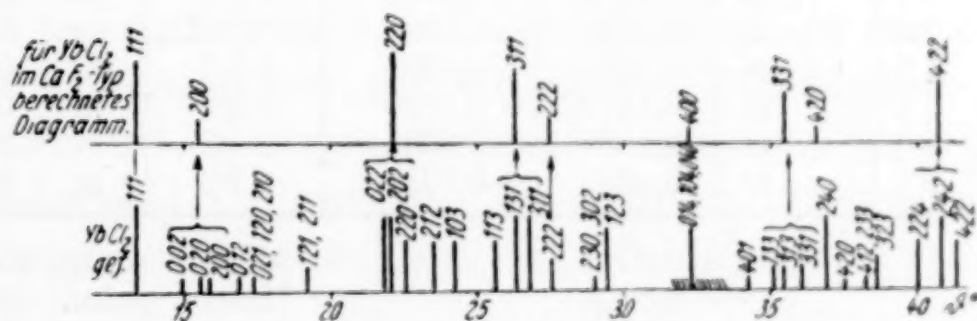


Abb. 6. DEBYE-Diagramm von YbCl_2 (Co-Strahlung, β -Linien weggelassen)

2. Auch Samarium- und Europiumdijodid besitzen ähnliche Strukturen (Abb. 5). Die Diagramme zeigen zwar gewisse Beziehungen zu dem des Strontiumjodids, es finden sich jedoch auch deutliche Verschiedenheiten.

Eine Bemerkung ist noch bezüglich des Ytterbiumdichlorid-Diagrammes erforderlich. Dieses Salz besitzt nach den Dichtebestimmungen eher

¹⁾ W. NIEUWENKAMP u. J. M. BIJVOET, Z. Kryst. 84 (1932), 49.

ein größeres Molvolumen als Europiumdichlorid (gef. 48 bzw. 46 cm³), während es wegen der Lanthanidenkontraktion bei gleicher oder ähnlicher Struktur ein kleineres Molvolumen besitzen sollte. Wir vermuten nach allgemein kristallchemischen Überlegungen (vgl. auch S. 256/257) sowie nach dem Gesamtbild der Aufnahme (Abb. 6), daß die Struktur des Ytterbiumdichlorides dem Fluorit-Typ nahesteht. In der Tat läßt sich das gefundene Diagramm, wie die Tabelle 8 zeigt, als rhombisches (pseudokubisches) Gitter mit den Achsen $a = 6,53$, $b = 6,68$, $c = 6,91$ Å restlos indizieren. Nimmt man weiterhin an, daß — wie beim Fluorit-Gitter — 4 Moleküle in der Elementarzelle enthalten sind, so erhält man ein Molvolumen von 45,7 cm³, was mit dem pyknometrisch gefundenen Wert (48 cm³) leidlich übereinstimmt. Es erscheint demnach nicht unwahrscheinlich, daß unsere Annahme richtig ist. Trotzdem haben wir davon abgesehen, durch Intensitätsbetrachtungen ein näheres Bild über die Art der Veränderungen des Flußspatgitters zu gewinnen, da uns die Grundlage für eine solche Betrachtung noch zu wenig geklärt erschien.

Tabelle 8
Versuch einer Indizierung für Ytterbiumdichlorid

	Int. gef.	sin ² ϑ			Int. gef.	sin ² ϑ	
		gef.	ber.			gef.	ber.
1 1 1	stst	0,0537	0,0534	2 2 2	ms	0,2139	0,2134
0 0 2	ss	0,0666	0,0669	2 3 0 / 3 0 2	ss	0,2350	0,2359/2364
0 2 0	ss	0,0723	0,0717	1 2 3	mst	0,2417	0,2408
2 0 0	ss	0,0746	0,0748	0 1 4 / 1 0 4	} mst	0,2855	{ 0,2855/2863
0 1 2	ss	0,0845	0,0848	0 4 0			
0 2 1 / 1 2 0	} ss	0,0894	0,0884/0904	4 0 1	ss	0,3167	0,3164
2 1 0			0,0927	1 3 3	s	0,3314	0,3302
1 2 1 / 2 1 1	s	0,1087	0,1071/1091	3 1 3	s	0,3372	0,3368
0 2 2	st	0,1385	0,1386	3 3 1	s	0,3471	0,3463
2 0 2	st	0,1416	0,1417	2 4 0	st	0,3613	0,3611
2 2 0	m	0,1470	0,1465	4 2 0	ss	0,3714	0,3714
2 1 2	m	0,1596	0,1596	4 1 2 / 2 3 3	ss	0,3841	0,3845/3863
1 0 3	m	0,1687	0,1691	3 2 3	ms	0,3901	0,3906
1 1 3	m	0,1874	0,1870	2 2 4	m	0,4141	0,4141
1 3 1	st	0,1963	0,1965	2 4 2	st	0,4278	0,4280
3 1 1	st	0,2033	0,2031	4 2 2	m	0,4382	0,4383

$$\begin{aligned} a &= 6,53 \text{ Å} \\ b &= 6,68 \text{ Å} \\ c &= 6,91 \text{ Å} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Molv. röntg.} & 45,7 \text{ cm}^3 \\ \text{Molv. pykn.} & 48 \text{ cm}^3 \\ d_{\text{röntg.}} & 5,34 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

3. Zur Deutung der Versuchsergebnisse

A. Die Erdalkalimetallhalogenide

In der Tabelle 9 sind die jetzt bekannten Strukturen der Erdalkalimetallhalogenide zusammengestellt. Man sieht, daß nur noch die Strukturen vom Strontiumbromid und -jodid unbekannt sind. Es lohnt daher, sich an Hand dieser Tabelle ein Bild darüber zu verschaffen, durch welche kristallchemischen Gesichtspunkte das Auftreten der verschiedenen Strukturen bestimmt ist. Um die Übersicht

Tabelle 9

Übersicht über die Strukturen der Erdalkalimetall-dihalogenide

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	J ₂
Mg	TiO ₂ ^[6] 0,59	CdCl ₂ ^[6] 0,43	CdJ ₂ ^[6] 0,40	CdJ ₂ ^[6] 0,35
Ca	CaF ₂ ^[8] 0,77	~ TiO ₂ ^[6] 0,59	~ TiO ₂ ^[6] 0,54	CdJ ₂ ^[6] 0,48
Sr	CaF ₂ ^[8] 0,95	CaF ₂ ^[8] 0,70	Unbekannt (nicht: TiO ₂ , CaF ₂ , CdCl ₂ , CdJ ₂ , PbCl ₂) 0,65 0,58	
Ba	CaF ₂ ^[8] 1,07	PbCl ₂ ^[9] 0,79	PbCl ₂ ^[9] 0,73	PbCl ₂ ^[9] 0,65

zu erleichtern, ist die Tabelle durch dick ausgezogene Linien in Gebiete gleicher Koordinationszahl¹⁾ eingeteilt; punktierte Trennungslinien bezeichnen außerdem den Übergang von einer Struktur in eine andere ohne Änderung der Koordinationszahl.

In großen Zügen bestätigt die Tabelle das Bild, das insbesondere von V. M. GOLDSCHMIDT über die für die verschiedenen Strukturen bestimmenden Faktoren entwickelt worden ist. Lassen wir nämlich zunächst die Bariumverbindungen außer Betracht, so findet sich bei einem großen Radienverhältnis ($r_{\text{Kation}}:r_{\text{Anion}}$) die Koordinationszahl 8, bei einem geringeren die Koordinationszahl 6. Innerhalb der Gitter mit der Koordinationszahl 6 finden sich dann Schichtengitter, wenn einem großen und daher leicht polarisierbaren Anion ein kleines Kation gegenübersteht, das auf dieses Anion stark polarisierend wirkt. Dabei zeigt sich, daß bei mittleren Polarisationswirkungen des Kations auf das Anion der Kadmiumchlorid-Typ, bei größeren der Kadmiumjodid-Typ auftritt. Etwas Neues findet sich bei diesen Verbindungen nur insofern, daß beim Kalziumchlorid und -bromid verzerrte Strukturen auftreten, die nicht mehr dem Idealfall des Rutilgitters entsprechen. Solche Verzerrungen eines einfachen Gitters sind bei den AB-Strukturen zwar auch bekannt, aber seltener.

Überraschend erscheint auf den ersten Blick, daß dieses regelmäßige Bild mit der in bekannter Weise von links oben nach rechts unten verlaufenden Trennungslinie dadurch gestört wird, daß bei

¹⁾ Durch eine in eckige Klammern gesetzte hochgestellte Zahl bezeichnet; die Zahl unter dem Symbol der Verbindung gibt das Radienverhältnis nach GOLDSCHMIDT.

Bariumchlorid, -bromid und -jodid ein neuer Typ auftritt. Eine Erklärung hierfür ist leicht zu geben, wenn man das Verhalten der Alkalimetallhalogenide vergleicht, das Tabelle 10 in Erinnerung rufen möge. Schon das äußere Bild ist ganz ähnlich: Hier

Tabelle 10
Strukturen der Alkalimetallhalogenide

	F	Cl	Br	J
Li	NaCl ^[6]	NaCl ^[6]	NaCl ^[6]	NaCl ^[6]
Na	NaCl ^[6]	NaCl ^[6]	NaCl ^[6]	NaCl ^[6]
K	NaCl ^[6]	NaCl ^[6]	NaCl ^[6]	NaCl ^[6]
Rb	NaCl ^[6]	NaCl ^[6]	NaCl ^[6]	NaCl ^[6]
Cs	NaCl ^[6]	CsCl ^[8]	CsCl ^[8]	CsCl ^[8]

fallen die Cäsiumverbindungen ebenso heraus, wie die Bariumverbindungen bei den Erdalkalimetallhalogeniden. Bekanntlich hat man das Auftreten des Cäsiumchlorid-Typus bei diesen Verbindungen zunächst nicht verstehen können, denn nach der Gittertheorie schien es so, als ob dieser Typ gegenüber dem Steinsalz-Typ unbeständig sein müßte. Zwar ist die MADELUNG-Konstante im Cäsiumchlorid-Typ um knapp 1% größer als im Steinsalz-Typ, andererseits sind aber die Abstände bei gleichen Ionen im Cäsiumchlorid-Typ mit der Koordinationszahl 8 um $\sim 3\%$ größer als im Steinsalz-Typ mit der Koordinationszahl 6. Da die Gitterenergie bei gleichem MADELUNG-Faktor ungefähr proportional $1/r$ verläuft, sollte also die Gitterenergie des Cäsiumchlorid-Gitters trotz der größeren MADELUNG-Konstanten um etwa 2% kleiner sein als die des entsprechenden Steinsalzgitters.

Eine Lösung dieser Schwierigkeiten ist von V. M. GOLDSCHMIDT¹⁾ angedeutet und von M. BORN und J. E. MAYER²⁾ zahlenmäßig gegeben worden: Die Berechnung der Gitterenergie muß durch die Berücksichtigung der VAN DER WAALS'schen Kräfte verfeinert werden. Diese Kräfte liefern einen verhältnismäßig kleinen Beitrag zur Gitterenergie, der etwa von der sechsten Potenz der Entfernung abhängt und dem Produkt der Polarisierbarkeiten beider Ionenarten proportional ist. Bei den meisten Alkalimetallhalogeniden sind die VAN DER WAALS'schen Kräfte nicht von nennenswerter Bedeutung, da bei ihnen die Polarisierbarkeit mindestens eines Ions — meist des

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Osloer Akademieberichte 1926, 2; 1927, 8.

²⁾ M. BORN u. J. E. MAYER, Z. Physik 75 (1932), 1.

Kations — verhältnismäßig klein ist, so daß das Produkt keinen großen Wert annehmen kann. Nur beim Cäsiumchlorid, -bromid und -jodid sind die Polarisierbarkeiten beider Ionenarten groß, so daß auch das Produkt groß wird. Da die VAN DER WAALS'schen Kräfte sehr stark von der Entfernung abhängen, wirken sie sich in einem eng gepackten Gitter sehr viel stärker aus als in einem etwas weiträumigeren; sie liefern also im Cäsiumchlorid-Gitter einen wesentlich größeren Beitrag zur Gitterenergie als im Steinsalzgitter. So kommt es, daß bei diesen Verbindungen die Zunahme der VAN DER WAALS'schen Kräfte beim Übergang vom Steinsalzgitter zum Cäsiumchlorid-Gitter die Abnahme der anderen Faktoren, die die Gitterenergie bestimmen, überkompensiert, obwohl die VAN DER WAALS'schen Kräfte nur wenige Prozente der Gitterenergie ausmachen. Zusammenfassend kann man demnach sagen, daß das Auftreten des Cäsiumchlorid-Typs an die Bedingung geknüpft ist, daß beide Ionenarten stark polarisierbar sind.

Genau dieselben Überlegungen erklären zwanglos das Auftreten des Bleichlorid-Typs bei den Bariumhalogeniden. Wir wiesen schon S. 248 darauf hin, daß das Bleichlorid-Gitter eine besonders eng gepackte Struktur darstellt. Eine solche wird auch bei den Dihalogeniden aus elektrostatischen Gründen nur dann stabil sein, wenn starke VAN DER WAALS'sche Kräfte vorhanden sind, das heißt also, wenn beide Ionenarten stark polarisierbar sind. Eine weitere Voraussetzung ist natürlich die, daß das Radienverhältnis die Ausbildung einer Struktur mit der hohen Koordinationszahl 9 überhaupt gestattet.

Von allen Erdalkalimetall-Ionen ist das Barium-Ion am stärksten polarisierbar. Wenn trotzdem Bariumfluorid im Fluorit-Typ kristallisiert, so liegt dies daran, daß das Fluor-Ion zu wenig polarisierbar ist. Bei den übrigen Bariumhalogeniden sind jedoch beide Ionen so stark polarisierbar, daß der Bleichlorid-Typ möglich ist.

Sehr lehrreich dürfte in diesem Zusammenhang das Verhalten der Bleihalogenide sein. Das Pb^{++} -Ion ist etwas kleiner als das Ba^{++} -Ion, aber es ist — wie alle Ionen mit $18 + 2$ Elektronen! — stark polarisierbar. Diese Unterschiede gegenüber dem Ba^{++} -Ion sind für das Chlorid und das Bromid ohne Belang. Dagegen bedingen die große Polarisierbarkeit des Pb^{++} -Ions und die etwas kürzeren Abstände, daß das Fluorid im Bleichlorid-Typ kristallisiert und erst bei höheren Temperaturen in die Fluoritstruktur übergeht. Wenn das Jodid im Gegensatz zum Bariumjodid nicht im Bleichlorid-Typ kristallisiert, so ist der Grund darin zu sehen, daß der Unterschied zwischen den Radien des Pb^{++} - und des J^- -Ions zu groß ist, als daß noch eine Struktur mit einer so hohen Koordinationszahl gebildet werden könnte; es bildet sich daher ein Schichtengitter.

Stellt somit der Bleichlorid-Typ ein Analogon zum Cäsiumchlorid-Typ dar, so liegt ein beachtlicher Unterschied darin, daß der Cäsiumchlorid-Typ hochsymmetrisch, der Bleichlorid-Typ dagegen nur rhombisch ist. Es ist dies ein neuer Beleg dafür, daß bei AB_2 -Verbindungen ganz allgemein den niedriger symmetrischen Strukturen eine größere Bedeutung zukommt als bei den AB -Verbindungen.

Am Schluß seien noch einige Hinweise dafür gegeben, welche Strukturen für Strontiumbromid und -jodid in Frage kommen. Nach dem Radienverhältnis liegt das Bromid gerade auf der Grenze zwischen dem Fluorit- und dem Rutiltyp. Da bei den Dihalogeniden verzerrte Strukturen häufig sind, scheint es nicht unwahrscheinlich, daß dem Strontiumbromid eine Übergangsstruktur zwischen dem Fluorit- und dem Rutiltyp zukommt. Einige Schlüsse hierüber kann man aus dem Molvolumen ableiten. Bei gleicher oder ähnlicher Struktur wächst das Molvolumen mit steigender Größe des Kations. Da das Molvolumen des Strontiumbromids ($58,6 \text{ cm}^3$) kleiner ist als das Molvolumen des Kalziumbromids ($59,6 \text{ cm}^3$), so kann Strontiumbromid eine dem Kalziumbromid sehr ähnliche Struktur nicht besitzen; vielmehr ist anzunehmen, daß es eine höhere Koordinationszahl besitzt, da allgemein das Molvolumen mit steigender Koordinationszahl fällt. Strontiumbromid dürfte daher dem Fluorit-Typ näher stehen als dem Rutil-Typ. Die Polarisationswirkungen sollten beim Strontiumbromid keine große Rolle spielen; denn für einseitige Verzerrungen des Anions, die zum Schichtengitter führen, ist die Feldwirkung des Sr^{++} -Ions zu klein, für allseitige Polarisationswirkungen, die Voraussetzung für den Bleichlorid-Typ sind, dürfte die Polarisierbarkeit des Sr^{++} -Ions zu klein sein. Bleichlorid-Typ ist zudem nach dem Gang der Molräume unwahrscheinlich; denn obwohl der Radius des Sr^{++} -Ions etwas kleiner ist als der des Pb^{++} -Ions, ist doch das Molvolumen des Strontiumbromids fast 10% größer als das des Bleibromids.

Das Strontiumjodid liegt nach seinem Radienverhältnis zwischen dem Rutil- und dem Kadmiunchlorid- oder Kadmiunjodid-Typ. Für die Ausbildung eines reinen Schichtengitters dürften die Polarisationswirkungen des Sr^{++} -Ions zu klein sein. Es scheint daher wahrscheinlicher, daß beim Strontiumjodid ein verzerrter Rutil-Typ bzw. ein Übergang zum Schichtengitter vorliegt. Bleichloridstruktur scheidet schon wegen der Radienverhältnisse aus. Aus dem Molvolumen sind beim Strontiumjodid irgendwelche Schlüsse nicht abzuleiten, da die Molräume aller Jodide sehr ähnlich sind.

B. Die Dihalogenide der seltenen Erden

Tabelle 11 (S. 255) gibt eine Übersicht über die Strukturen, soweit wir sie bisher aufklären konnten. Sie zeigt, daß die Samarium- und Europiumdihalogenide einander vollkommen entsprechen, während die Ytterbiumdihalogenide durchweg andere Strukturen besitzen. Dies war zu erwarten, da die Radien und natürlich auch die Polarisationsverhältnisse von Sm^{++} und Eu^{++} sehr

ähnlich sein dürften, während der Radius von Yb^{++} wegen der Lanthanidenkontraktion bedeutend kleiner sein muß.

Tabelle 11

Strukturen der Dihalogenide der Metalle der seltenen Erden

	F_2	Cl_2	Br_2	J_2
Sm	—	PbCl_2	unbekannt (wie SrBr_2)	unbekannt (verschieden von SrJ_2)
Eu	CaF_2	PbCl_2	desgl.	desgl.
Yb	—	unbekannt ($\sim \text{CaF}_2$?)	unbekannt (verschieden von SrBr_2)	CdJ_2

Europiumverbindungen: Über den Radius des Eu^{++} -Ions lassen sich ziemlich sichere Angaben machen. Die Gitterkonstante von Europiumdifluorid beträgt nach S. 243 $5,81 \pm 0,02 \text{ \AA}$, für Strontiumfluorid werden in der Literatur Angaben zwischen 5,78 und 5,86 \AA gemacht. Für EuropiumII-sulfid EuS finden W. NOWACKI¹⁾ und H. SENFF²⁾ in guter Übereinstimmung $a = 5,96$, während für SrS in der Literatur $a = 6,01 \text{ \AA}$ angegeben wird. Demnach ist der Radius des Eu^{++} dem des Sr^{++} sehr ähnlich. Dies wird ferner bestätigt durch eine Untersuchung von L. PAULING³⁾, der für Strontium- und für EuropiumII-sulfat gleiche Strukturen fand mit folgenden Gitterkonstanten. SrSO_4 : $a = 8,36$, $b = 5,36$, $c = 6,84 \text{ \AA}$; EuSO_4 : $a = 8,46$, $b = 5,37$, $c = 6,90 \text{ \AA}$.

Die Polarisierbarkeit des Eu^{++} -Ions muß, wie S. 239 bereits erwähnt wurde, größer sein als die des Sr^{++} -Ions, da das Eu^{++} -Ion bei gleicher Größe mehr Elektronen enthält. Man sollte demnach bei den Europiumverbindungen entweder die gleichen Strukturen finden wie bei den entsprechenden Strontiumverbindungen oder aber solche Strukturen, die der größeren Polarisierbarkeit des Eu^{++} -Ions entsprechen.

Diese Annahmen treffen in der Tat zu. Die gleichen Strukturen findet man, abgesehen vom Sulfat, dem Sulfid und den anderen Chalkogeniden (vgl. hierzu die folgende Abhandlung) beim Fluorid und Bromid. Abweichende Strukturen treten beim

¹⁾ W. NOWACKI, Z. Kryst. 99 (1938), 339.

²⁾ H. SENFF, vgl. die nachstehende Mitteilung.

³⁾ L. PAULING, mitgeteilt bei H. N. MCCOY, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937), 1131.

Jodid und beim Chlorid auf. Über das Jodid können wir keine Erörterungen anstellen, da wir weder die Strukturen von Strontiumjodid noch die von Europiumdijodid kennen. Dagegen ist die Abweichung beim Chlorid ohne weiteres zu verstehen. Die Tatsache, daß Europiumdichlorid nicht wie Strontiumchlorid im Fluorit-, sondern im Bleichlorid-Typ kristallisiert, beweist nach dem bei den Bariumhalogeniden eingehend ausgeführten, daß das Eu^{++} -Ion stärker polarisierbar sein muß als das Sr^{++} -Ion, so wie wir es von vornherein postuliert hatten.

Samariumverbindungen: Bei der strukturellen Ähnlichkeit der Europium- und Samariumdihalogenide sind besondere Erörterungen über die Samariumdihalogenide nicht erforderlich. Zu erwähnen ist nur, daß der geringe Unterschied im Molvolumen der Chloride (SmCl_2 46,0 cm^3 , EuCl_2 45,5 cm^3) der nach der Lanthanidenkontraktion zu erwartende ist.

Ytterbiumdihalogenide: Bestimmte Angaben über den Radius des Yb^{++} -Ions können wir nicht machen. An sich könnte man aus der Tatsache, daß die Gitterdimensionen von Kalziumjodid ($a = 4,48 \pm 0,02$, $c = 6,96 \pm 0,03$ Å) mit denen des Ytterbiumjodids ($a = 4,48$, $c = 6,96$ Å) übereinstimmen, schließen, daß der Radius des Yb^{++} -Ions ebenso groß ist wie der des Ca^{++} -Ions. Solche Schlüsse aus dem Verhalten von Jodiden, die noch dazu im Schichtengitter kristallisieren, sind aber immer bedenklich, da hier die Polarisationswirkungen eine nicht unwesentliche Rolle spielen können. Da das Yb^{++} -Ion stärker polarisierbar ist als das Ca^{++} -Ion, glauben wir aus der Gleichheit der Abstände in den Jodiden vielmehr annehmen zu müssen, daß das Yb^{++} -Ion eine Kleinigkeit größer ist als das Ca^{++} -Ion. Sein Radius dürfte nahe bei 1,10 Å liegen, während der Radius des Ca^{++} -Ions nach GOLDSCHMIDT 1,06 beträgt.

Ein solcher Radius würde durchaus damit in Einklang sein, daß das Ytterbiumdijodid dieselbe Struktur besitzt wie Kalziumjodid; denn das Radienverhältnis ist ja auf jeden Fall sehr ähnlich. Aber auch die Tatsache, daß Ytterbiumdichlorid nicht wie Kalziumchlorid in einer nur wenig verzerrten Rutilstruktur kristallisiert, sondern in einer dichteren (YbCl_2 : pyk. 48 cm^3 , röntg. vermutet 45,7 cm^3 ; CaCl_2 : pyk. 51,6 cm^3 , röntg. 50,3 cm^3), ist ohne weiteres verständlich. Dieser Unterschied dürfte dadurch bedingt sein, daß die Polarisierbarkeit des Yb^{++} -Ions größer ist als die des Ca^{++} -Ions; daher wird eine dichtere Struktur, das heißt eine solche mit höherer Koordinationationszahl, bevorzugt sein, in der die VAN DER WAALS-

schen Kräfte stärker zur Wirkung kommen. Dies könnte z. B. eine dem Kalziumfluorid ähnliche Struktur sein, so wie wir es S. 250 angenommen haben. Ein solcher Übergang ist dann besonders wahrscheinlich, wenn das Yb^{++} -Ion, wie wir es annehmen, etwas größer ist als das Ca^{++} -Ion.

4. Übersicht über die bei den Dihalogeniden auftretenden Strukturen

Am Schluß möchten wir noch eine Zusammenfassung über die bei den Dihalogeniden auftretenden Strukturen und die experimentell als maßgebend für diese Strukturen erkannten Faktoren geben (vgl. Tabelle 12). Diese Tabelle dürfte ohne weiteres verständlich sein. Hinzugefügt sei nur noch, daß bei den Verbindungen, die an der Grenze zwischen zwei Strukturtypen stehen, vielfach verzerrte Strukturen und vielleicht auch Übergangsstrukturen auftreten, so z. B. beim Kalziumchlorid und Kalziumbromid. Auch beim Strontiumbromid und -jodid liegen möglicherweise Übergangsstrukturen vor. Die Aufklärung dieser Strukturen haben wir in Aussicht genommen, da wir uns davon nicht nur Aufschlüsse über den Bau der Dihalogenide der Metalle der seltenen Erden, sondern darüber hinaus von allgemeinem kristallchemischen Interesse versprechen.

Tabelle 12

Übersicht über die Faktoren, die die Strukturen der Dihalogenide bestimmen

Gittertypus	Koord.-Zahl	Experimentell gefundene Existenzbedingungen		Gitterart
		$r_{\text{Kat.}}/r_{\text{An.}}$	Polarisationswirkungen	
CdJ_2	6	0,35—0,60	einseitig stark	Schichtengitter
CdCl_2	6	0,35—0,57	einseitig mittel	"
TiO_2	6	0,59—0,68	gering	Koordinationsgitter
CaF_2	8	> 0,7	gering	"
PbCl_2	9	0,65—0,79	allseitig stark	"

Wir danken der Auergesellschaft sowie Herrn Generaldirektor Dr. Dr.-Ing. e. h. FEIT für die Überlassung von Ausgangsmaterial, Herrn Prof. Dr. W. FISCHER für die Reinheitsprüfung des Samariums, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

1. Durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen konnten folgende Strukturen ermittelt werden: Europiumdifluorid besitzt Fluoritstruktur, Kalziumbromid hat Kalziumchloridstruktur. Im Bleichlorid-Typ

kristallisieren: Bariumchlorid, -bromid, -jodid, Samarium- und Europiumdichlorid. Ytterbiumdijodid besitzt Kadmiumjodidstruktur, Ytterbiumdichlorid möglicherweise eine verzerrte Flußspatstruktur.

2. Das Auftreten der verschiedenen Strukturen wird nach allgemein kristallchemischen Gesichtspunkten besprochen.

3. Der Bleichlorid-Typ spielt bei den Dihalogeniden die gleiche Rolle wie der Cäsiumchlorid-Typus bei den Monohalogeniden.

4. Das kristallchemische Verhalten der Dihalogenide der seltenen Erden wird wesentlich dadurch bestimmt, daß die Polarisierbarkeit der zweiwertigen Erdmetall-Ionen größer ist als die der Erdalkalimetall-Ionen gleicher Größe.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1939.

Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. VIII.¹⁾

Chalkogenide des zweiwertigen Europiums

VON WILHELM KLEMM UND HEINZ SENFF

Versuche zur Darstellung von Chalkogeniden der zweiwertigen Erden sind bereits früher von W. KLEMM und Mitarbeitern angestellt worden. Sie stellten fest, daß sich die Oxyde von Samarium und Ytterbium mit Wasserstoff bei Temperaturen bis 1300° nicht reduzieren lassen. Auch beim Samariumsulfid war unter diesen Bedingungen höchstens eine Andeutung einer Reduktion festzustellen. Dagegen erhielt man beim Ytterbiumsulfid ein dunkelgefärbtes Präparat, das zu etwa 50% aus Ytterbosulfid bestand²⁾. Es war daher wahrscheinlich, daß es beim Europium gelingen würde, reine Präparate der zweiwertigen Stufe herzustellen.

Als wir mit der Durchführung der vorliegenden Untersuchung beschäftigt waren, erschien eine Mitteilung von G. BECK und W. NOWACKI³⁾, in der die Darstellung von Europiumsulfid beschrieben wird. Die Verfasser erhielten ein unreines Präparat durch Glühen von Europiumoxyd im Schwefelwasserstoffstrom, ein reines durch Erhitzen von Europiumsulfat im Schwefelwasserstoffstrom. Dieses Präparat wird als braunvioletter Stoff beschrieben, der im Natriumchlorid Typus ($a = 5,957 \pm 0,002 \text{ \AA}$) kristallisiert. Die Darstellung von Europooxyd durch Reduktion von Eu_2O_3 im Wasserstoffstrom im Nickelschiffchen bei hellster Rotglut (Erhitzen mit dem Sauerstoffgebläse) gelang nicht; ebensowenig erwies es sich als möglich, auf nassem Wege von EuS zu EuO zu gelangen. Diese Erfahrungen stimmen vollkommen mit Beobachtungen von W. DÖLL im hiesigen Institut überein. Es wurde versucht, Eu_2O_3 durch mehrstündige Behandlung mit Wasserstoff bei 1300° zu reduzieren; die magnetische Untersuchung zeigte, daß das Oxyd dabei nicht verändert wird.

¹⁾ VII; vgl. dieses Heft S. 239.

²⁾ Vgl. das Referat in Z. angew. Chem. 43 (1930), 555.

³⁾ G. BECK u. W. NOWACKI, Naturwiss. 26 (1938), 495; Z. Kryst. 99 (1938), 339.

Wir selbst haben das Sulfid, das Selenid und das Tellurid des zweiwertigen Europiums dargestellt. Wir gingen dazu vom Europochlorid aus, das wir in bekannter Weise darstellten. Zu diesem gaben wir, ohne das Schiffchen mit dem Dichlorid aus dem zur Darstellung benutzten Quarzrohr zu entfernen, mit Hilfe eines langstieligen Glaslöffels einen mehrfachen Überschuß von Schwefel bzw. Selen oder Tellur. Dann wurde das Gemisch im lebhaften Wasserstoffstrome zunächst einige Stunden bei bis zu 600° steigender Temperatur erhitzt. In dieser Phase ging die Umsetzung zum Chalkogenid vor sich. Um dann den über das Dichalkogenid hinaus vorhandenen Überschuß von Schwefel, Selen oder Tellur zu entfernen, wurde im Wasserstoffstrome mehrere Stunden auf 820° erhitzt. Höhere Temperaturen sind nicht zu empfehlen, da die Präparate sonst schmelzen und schlecht aus dem Schiffchen zu entfernen sind.

Zur Analyse wurde das Sulfid im Sauerstoffstrom verbrannt. Das Selenid und das Tellurid wurden in einem mit Schliffstopfen versehenen Erlenmeyer-Kölbchen in der Kälte mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert und nach dem Vertreiben der überschüssigen Säure nach den üblichen Methoden analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
Analyseergebnisse

	% Eu	% S	% Eu	% Se	% Eu	% Te
Ber.	82,6	17,4	65,8	34,2	54,4	45,6
Gef.	82,6	17,4	65,5	34,2	54,5	45,3

Die Farben der erhaltenen Produkte waren die folgenden:

EuS — schwarz¹⁾

EuSe — schwarzbraun

EuTe — schwarz (metallisch).

Diese dunklen, fast metallischen Farben sind recht auffällig; denn die sonst bekannten Verbindungen des zweiwertigen Europiums sind praktisch farblos. Es dürften — neben der starken Polarisierbarkeit der Chalkogenionen — zwei Gründe sein, die diese dunkle Farbe bedingen:

¹⁾ BECK und NOWACKI beschreiben EuS als braunviolett. Solche Präparate haben wir auch erhalten; sie waren jedoch oxydhaltig. Es ist denkbar, daß die Abweichung der Beobachtungen von BECK und NOWACKI nicht durch einen Oxydgehalt, sondern durch den Verteilungsgrad bestimmt sind. Leider fehlen bei den Schweizer Autoren die Analysenangaben.

1. Die große Polarisierbarkeit des Eu^{2+} -Ions. (Man vergleiche z. B. das metallische Aussehen des Bleisulfids mit dem sehr stark polarisierbaren Pb^{2+} -Ion!)

2. Die nicht sehr große Beständigkeit der Europochalkogenide, die sich unter anderem darin ausdrückt, daß Eu_2O_3 bisher noch nicht reduziert werden konnte. Es würden demnach die dunklen Farben damit in Zusammenhang zu setzen sein, daß die Samarium II-Halogenide tiefgefärbt, Praseodymdioxyd und das höhere Terbiumoxyd dunkel gefärbt sind.

Im Zusammenhang mit diesen Farbeigenschaften entsteht die Frage, wie weit die Europochalkogenide als Ionenverbindungen anzusprechen sind. Wir haben zunächst durch magnetische Messungen festzustellen versucht, ob sie den Magnetismus des Eu^{2+} -Ions (7,94 Magnetonen) zeigen. Diese magnetischen Messungen waren insofern etwas schwierig, als die Präparate sehr hohe Suszeptibilitäten aufweisen, so daß wir, um mit der von uns benutzten Meßeinrichtung überhaupt arbeiten zu können, sehr geringe Feldstärken (~ 500 und 1000 Gauss) benutzen mußten. Bei derartig kleinen Feldstärken machen sich aber ferromagnetische Verunreinigungen sehr stark bemerkbar. Es gelang uns leider nicht, Präparate herzustellen, die ganz frei von derartigen Verunreinigungen waren. Immerhin läßt sich aus den Messungen die Suszeptibilität für die Feldstärke ∞ mit einer Unsicherheit von einigen Prozenten extrapolieren (Tabelle 2). Die aus diesen extrapolierten Werten berechneten effektiven Momente sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Sie liegen überall so nahe an dem für das Eu^{2+} -Ion zu fordernden Wert, daß man mit Sicherheit aussagen kann, daß es sich bei den Europochalkogeniden um Ionenverbindungen handelt.

Tabelle 2
Suszeptibilitätsmessungen¹⁾. ($\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$)

	+ 20°	− 78°	− 183°
EuS	23800 4000	35400 4400	81000 17000
EuSe	24800 3200	39000 3400	85500 13000
EuTe	26000 4000	36600 6400	86000 10000

¹⁾ Die obere Zahl gibt den für $H = \infty$ extrapolierten Wert; die zweite, klein gedruckte, die Differenz $\chi_{500} - \chi_{\infty}$. Diese zweite Zahl stellt demnach ein Maß für die Feldstärkenabhängigkeit dar.

Tabelle 3
Effektive Momente

	+ 20°	− 78°	− 183°
EuS	7,4 ₉	7,4 ₄	7,6 ₇
EuSe	7,6 ₅	7,8 ₈	7,8 ₇
EuTe	7,7 ₈	7,6 ₀	7,9 ₁

Tabelle 4
Intensitäten

Indizes	EuS		EuSe		EuTe	
	ber. für NaCl-Typ.	gef.	ber. für NaCl-Typ.	gef.	ber. für NaCl-Typ.	gef.
1 1 1	39	m-st	14	s	1	—
0 0 2	51	st	93	st	160	st
0 2 2	37	st	69	st	120	st
1 1 3	19	m	7	s	7	—
2 2 2	13	s-m	24	m	44	m
0 0 4	6	s	11	s	21	s-m
1 3 3	8	s	3	—	0,3	—
0 2 4	16	st	30	st	55	st
2 2 4	13	st	22	m-st	40	m-st
1 1 5	}		2	—	0,2	—
3 3 3						
0 4 4			7	s	13	s
1 3 5	}		3	—	0,2	—
0 0 6						
2 4 4			16	m-st	27	m-st
0 2 6			13	m	20	m
3 3 5			1	—	0,1	—
2 2 6			13	m	19	m

Tabelle 5
Berechnung der Gitterkonstanten

ϑ°	Indizierung	Gitterkonstante	ϑ°	Indizierung	Gitterkonstante
EuS					
14,98	0 0 2	5,954	39,25	2 2 4	5,959
21,43	0 2 2	5,957	50,82	0 0 6	5,956
35,40	0 2 4	5,955			$a = 5,956 \pm 0,001$
EuSe					
14,45	0 0 2	6,168	37,65	2 2 4	6,171
20,65	0 2 2	6,172	44,80	0 4 4	6,178
25,60	2 2 2	6,170	48,40	0 0 6	6,174
29,90	0 0 4	6,175	52,00	0 2 6	6,176
33,90	0 2 4	6,170			$a = 6,173 \pm 0,001$
EuTe					
19,33	0 2 2	6,575	31,60	0 2 4	6,568
23,93	2 2 2	6,572	35,00	2 2 4	6,572
27,90	0 0 4	6,578	44,65	0 0 6	6,570
					$a = 6,572 \pm 0,001$

Dieses Ergebnis wird bestätigt durch die Bestimmung der Kristallgitter. Wie die in Tabelle 4 zusammengestellten Intensitäten zeigen, liegt in allen Fällen Kochsalz-Struktur vor, d. h. ein für Ionenverbindungen typischer Kristallbau. Die Berechnung der Gitterkonstanten ergibt sich aus Tabelle 5. Der für das Sulfid erhaltene Wert stimmt ausgezeichnet mit dem von NOWACKI bestimmten überein. Vergleicht man die erhaltenen Gitterkonstanten mit denen der entsprechenden Strontium-Chalkogenide (Tabelle 6), so ergibt sich, daß die Werte sehr ähnlich sind. Die Europoverbindungen sind eine Kleinigkeit engräumiger; die Differenz beträgt beim Sulfid 0,05 Å, beim Selenid 0,06 Å, beim Tellurid 0,07 Å. Danach ist der Radius des Eu^{2+} -Ions um etwa 0,03 Å kleiner als der des Sr^{2+} -Ions.

Tabelle 6
Vergleich der Gitterkonstanten mit denen der Strontiumverbindungen

EuS $a = 5,956 \pm 0,001$	EuSe $6,173 \pm 0,001$	EuTe $6,572 \pm 0,001$
SrS $a = 6,008 \pm 0,002$	SrSe $6,234 \pm 0,006$	SrTe $6,647 \pm 0,006$

Versuche zur Darstellung von Chalkogeniden des zweiwertigen Samariums und Ytterbiums sind in Vorbereitung. Sie versprechen namentlich beim Ytterbium durchaus Erfolg und werden dann zu genaueren Aussagen über den Radius des Yb^{2+} -Ions führen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchung.

Zusammenfassung

1. Es wurden das Sulfid, das Selenid und das Tellurid des zweiwertigen Europiums hergestellt.
2. Die drei Chalkogenide sind schwarz bzw. dunkel gefärbt.
3. Magnetisch zeigen sie den Wert des Eu^{2+} -Ions.
4. Die drei Chalkogenide besitzen Kochsalzstruktur.
5. Der Radius des Eu^{2+} -Ions gegenüber zweiwertigen Anionen ist um 0,03 Å kleiner als der des Sr^{2+} -Ions.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1939.

**Nachtrag zu unserer Mitteilung:
Zur Kenntnis der Metalle der seltenen Erden¹⁾**

VON WILHELM KLEMM und HEINRICH BOMMER

Mit einer Abbildung im Text

Bei der Untersuchung der Metalle der seltenen Erden hatten sich bzgl. des magnetischen Verhaltens des Praseodyms Schwierigkeiten ergeben; die damals gefundenen Magnetismuswerte waren wesentlich niedriger, als man es nach den sonstigen Zusammenhängen erwarten sollte. Wir haben diese Frage noch einmal aufgenommen und berichten hierüber, wobei wir noch einige andere Ergänzungen zu der früheren Abhandlung einfügen.

1. Wir haben seinerzeit auch einige Präparate benutzt, die uns von Herrn Generaldirektor Dr. Dr.-Ing. e. h. W. FEIT überlassen worden waren. Von diesen Präparaten ist das Thulium und Ytterbium von Herrn A. BRUKL im Institut von Herrn Professor NODDACK, Freiburg, hergestellt worden. Ferner ist die Reinheitsprüfung dieser Präparate sowie des uns ebenfalls von Herrn FEIT zur Verfügung gestellten Terbiums von Frau I. NODDACK und Herrn F. RIEDER durchgeführt worden. Wir haben seinerzeit zu unserem Bedauern vergessen, dies mitzuteilen, und möchten es daher jetzt nachholen.

2. Die Schwierigkeiten, die wir bzgl. des Praseodyms hatten, veranlaßten uns, die Reinheit unserer Präparate noch einmal zu prüfen. Spektroskopisch untersucht waren bereits: Samarium, Europium, Terbium, Erbium, Thulium und Ytterbium. Die Reinheit des Lanthans und des Cers ergab sich aus dem Fehlen von Paramagnetismus bei den Oxyden La_2O_3 und CeO_2 . Für unser Cassiopeium-Präparat, das nicht 100%ig war, haben wir selbst eine für unsere Zwecke ausreichende Bestimmung des Gehaltes an Yttererden auf magnetischem Wege durchgeführt. Es blieben somit zu prüfen: Praseodym, Neodym, Gadolinium und Dysprosium. Die röntgenspektroskopische Untersuchung dieser Präparate verdanken wir Herrn Professor Dr. WERNER FISCHER, Freiburg i. Br. Sie ergab, daß das Gadolinium und das Dysprosium für unsere Zwecke genügend

¹⁾ W. KLEMM u. H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 138.

rein waren; das Gadolinium enthielt ein bis zwei Prozent Samarium, dagegen kein Europium, Terbium und Dysprosium, während das Dysprosium außer 0,5—1% Gadolinium und 0,1—0,2% Terbium keine anderen Erden enthielt. Dagegen zeigte es sich, daß weder das verwendete Neodym noch das Praseodym den Reinheitsgrad besaßen, den wir für unsere Messungen benötigten; vor allem waren unsere Praseodym-Präparate — und zwar sowohl das Präparat der Auer-Gesellschaft als auch das von Herrn FEIT — sehr stark mit Lanthan verunreinigt. Die Messungen an diesen beiden Stoffen mußten daher wiederholt werden.

3. Für die Messungen an Neodym und Praseodym standen uns zwei neue Präparate zur Verfügung: Ein Neodym-Präparat von Herrn FEIT, das nach der röntgenspektroskopischen Untersuchung von Herrn FISCHER frei von anderen Erden war, sowie ein Praseodym-Präparat, das wir Herrn Professor G. JANTSCH verdanken. Es enthielt außer 1—2% Lanthan keine anderen seltenen Erden.

Mit diesen Präparaten wurden, so wie es früher beschrieben¹⁾ wurde, die Metalle über die Chloride hergestellt. Wir sind dieses Mal bei der Reduktion der Chloride etwas anders vorgegangen als früher, indem wir das Alkalimetall in kleinen Portionen zu dem auf 200° erwärmten Erdchlorid gaben. Auf diese Weise wurde das Chlorid nach und nach reduziert und man erhielt das Metall + Alkalichlorid-Gemisch stets in lockerer, feinpulvriger Form, so das es sich besonders leicht in die Meßgeräte umfüllen ließ. Für die Messungen wurden nur solche Präparate benutzt, deren Chlorgehalte um nicht mehr als $\pm 0,2\%$ (berechnet auf 100% Chlor) von den berechneten abwichen. Die Messungsergebnisse waren die folgenden:

a) P r a s e o d y m. Wir erhielten hier im Gegensatz zu den früheren Versuchen nicht die kub. flz., sondern die hexagonale Form (α -Praseodym). Nur in einem Falle enthielt das Präparat neben den Linien des α -Praseodyms auch die des kubischen β -Praseodyms. Das hexagonale Praseodym konnten wir durch Tempern bei Temperaturen zwischen 300 und 425° nicht in die kubische Form überführen. Ein Tempern bei noch höherer Temperatur ist nicht möglich, da dann die Rückbildung von Alkalimetall und Erdchlorid beginnt. Die Gitterkonstanten der hexagonalen Zelle betrugen $a = 3,662 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 5,908 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c/a = 1,613$. Diese Werte stimmen befriedigend mit den von A. Rossi²⁾ ermittelten

¹⁾ W. KLEMM u. H. BOMMER, l. c.

²⁾ A. ROSSI, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 15 (1923), 298.

Daten ($a = 3,657 \text{ \AA}$, $c = 5,924 \text{ \AA}$) überein. Daraus ergibt sich der Atomradius für die Koordinationszahl 12 zu $1,824 \text{ \AA}$, das Atomvolumen zu $20,80 \text{ cm}^3$ und die Dichte zu $6,77_6$.

Diese Angaben gelten unter der Annahme, daß eine annähernd hexagonal dichte Kugelpackung vorliegt. Dies ist aber sicher nicht streng richtig. Schon K. MEISEL¹⁾ hat darauf hingewiesen, daß die Struktur des α -Praseodyms wahrscheinlich nicht genau der hexagonal-dichten Packung entspricht. Auch bei unseren Messungen konnten wir feststellen, daß einmal die Intensitäten z. T. etwas anders sind, als man sie für hexagonal-dichte Packung berechnet. Außerdem fanden wir einige Linien, die sich mit der angegebenen Elementarzelle nicht indizieren ließen, wohl aber, wenn man die c -Achse verdoppelt. Wir haben zunächst darauf verzichtet, die genaue Struktur des α -Praseodyms zu berechnen, wollen vielmehr später die hexagonalen Strukturen der seltenen Erdmetalle noch einmal zusammenfassend bearbeiten.

Besonders eingehend haben wir das magnetische Verhalten des Praseodym-Metall untersucht. Die erhaltenen Werte finden sich in Tabelle 1 und Abb. 1.

Tabelle 1
Suszeptibilitäten des Praseodyms²⁾

T°	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Atom}} \cdot 10^6$	T°	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Atom}} \cdot 10^6$
90	119,0	16800	181	58,5	8250
108	99,5	14000	195	54,0	7600
127	83,0	11750	206	52,5	7400
152	71,5	10050	293	36,5	5150

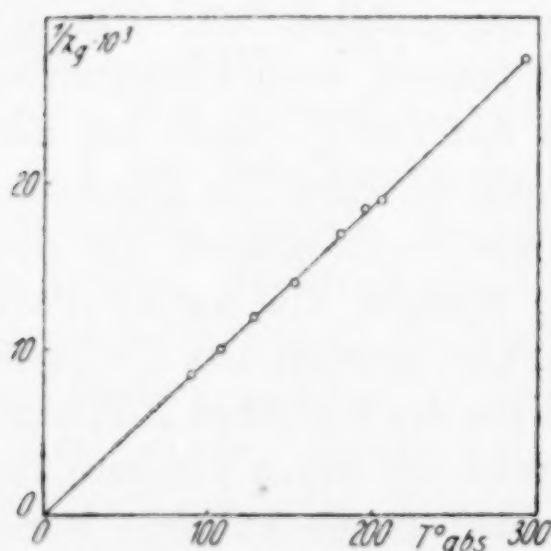


Abb. 1. $1/\chi_g$ - T -Kurve
für Praseodym-Metall

Die Abbildung zeigt, daß das CURIE'sche Gesetz ausgezeichnet erfüllt ist²⁾. Aus den Messungen folgt ein magnetisches Moment von 3,49 BOHR'schen Magnetonen. Dieser Wert ist erheblich größer als der früher an unreinem Material gefundene (3,22 Magnetonen). Er ist jedoch immer noch deutlich niedriger, als man ihn für dreiwertiges Praseodym berechnet (3,61 Magnetonen). Nimmt man an, daß dieser Unterschied daher rührt, daß neben Pr^{3+} - auch Pr^{4+} -

Ionen vorhanden sind, so entspricht das magnetische Verhalten einem Wert von 14% vierwertigem Praseodym im Metall.

¹⁾ K. MEISEL in W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 18.

²⁾ Die Suszeptibilitäten sind für den Lanthan-Gehalt korrigiert.

Dieser Gehalt an vierwertigen Ionen erscheint uns sehr hoch, denn er ist praktisch ebenso groß wie der, den man nach dem magnetischen Verhalten im metallischen Cer bei Zimmertemperatur findet, obwohl doch das Cer eine viel größere Neigung hat, vierwertige Ionen zu bilden, und auch im Atomvolumen tiefer liegt als das Praseodym-Metall. Ferner fällt auf, daß das effektive Moment konstant ist, d. h. daß sich das Verhältnis von Pr^{3+} zu Pr^{4+} mit der Temperatur nicht ändert. Wir glauben, daß diese Schwierigkeiten dadurch bedingt sind, daß man die Genauigkeit der Wertigkeitsbestimmungen der Ionen im Metall nicht überschätzen darf. Denn einmal ist es durchaus möglich, daß die Termzustände der Ionen durch das Feld im Metall etwas verändert werden. Zum anderen aber darf man natürlich die Wechselwirkungen der Atome mit ihren Nachbarn nicht außer acht lassen. Das Bild, daß die Metalle der seltenen Erden aus voneinander unabhängigen Ionen und Elektronengas aufgebaut sind, ist sicher eine brauchbare erste Näherung, genügt aber nicht, um solche Feinheiten, wie sie hier in Frage kommen, voll zu beschreiben. Dies ersieht man schon daraus, daß z. B. die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Verhaltens des Cer-Metall eine recht verwickelte ist, daß hierbei Hysterese-Erscheinungen auftreten u. ä.

b) Neodym. Beim Neodym ergab die Bestimmung der Gitterstruktur an dem sehr reinen Präparat eine gute Übereinstimmung mit der früheren Bestimmung an einem weniger reinen; wir fanden $a = 3,650 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 5,890 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c/a = 1,613$, während wir früher $a = 3,655 \text{ \AA}$, $c = 5,880 \text{ \AA}$, $c/a = 1,609$ erhalten hatten. Nach den neuen Werten ist der Atomradius $1,818 \text{ \AA}$, das Atomvolumen $20,60 \text{ cm}^3$ und die Dichte $7,00_4$.

Auch hier muß, wie beim Praseodym, zu einer vollständigen Erfassung aller gefundenen Linien (die überschüssigen Linien gehören bestimmt dem Metall selbst an; sie lassen sich nicht auf irgend eine in Frage kommende Verunreinigung zurückführen) die c -Achse verdoppelt werden, also $c = 11,780 \text{ \AA}$.

Das magnetische Verhalten des Neodyms (vgl. Tabelle 2) ist sehr einfach. Die effektiven Momente sind praktisch von der Temperatur unabhängig und stimmen sehr gut mit dem für das dreiwertige Ion von VAN VLECK berechneten Wert von 3,68 Magnetonen überein.

Tabelle 2
Suszeptibilitäten des Neodyms

T°	$\chi_{\text{Atom}} \cdot 10^6$	$\chi_g \cdot 10^6$	μ_{eff}
90	18500	128,0	3,66
195	8400	58,2	3,64
292	5650	39,2	3,65

Herrn Generaldirektor Dr. Dr.-Ing. e. h. W. FEIT und Herrn Professor Dr. G. JANTSCH danken wir für die Überlassung von Ausgangsmaterial, Herrn Professor Dr. WERNER FISCHER für die röntgenspektroskopische Untersuchung unserer Präparate.

Danzig-Langfuhr, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1939.

Dichtemessungen an Erdmetallen

VON HEINRICH BOMMER und EMIL HOHMANN

Mit einer Abbildung im Text

Bei der röntgenographischen Untersuchung der Metalle der seltenen Erden¹⁾ hatte sich eine Atomvolumenkurve ergeben, die dadurch ausgezeichnet ist, daß die Atomvolumina von Europium und Ytterbium um etwa 40—50% größer sind, als man es nach dem Verhalten der Nachbarelemente erwarten sollte. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß diese beiden Elemente im metallischen Zustande nicht dreiwertige Ionen, sondern zweiwertige bilden. Diese Auffassung konnte durch magnetische Messungen bewiesen werden. Wegen der großen theoretischen Bedeutung, die diesem Befunde zukommt, war es wichtig, ihn in jeder Weise zu sichern. Bisher waren nun die Atomvolumina dieser Elemente nur röntgenographisch bestimmt worden. Es erschien uns daher erwünscht, sie noch durch direkte pyknometrische Bestimmungen zu bestätigen. Ferner sollte das Atomvolumen des Samariums bestimmt werden, dessen Struktur auf Grund von Röntgenaufnahmen nicht geklärt werden konnte. Das Atomvolumen des Samariums zu kennen, erscheint uns besonders wichtig und interessant, da das Samarium in der Atomvolumenkurve an einer Übergangsstelle steht.

Zur Durchführung der Dichtemessungen ging man wie bei der früheren Untersuchung von Gemischen aus Erdmetall + 3 Kaliumchlorid aus, über deren Herstellung früher ausführlich berichtet worden ist, und bestimmte die Dichte dieses Gemisches. Um aus der so erhaltenen mittleren Dichte des Gemisches die Dichte des Erdmetalls selbst zu erhalten, braucht man nur die Mischungsregel anzuwenden. Allerdings liegen die Verhältnisse für genaue Messungen nicht besonders günstig; denn das Molvolumen von Kaliumchlorid beträgt rund 37,5 cm³, das der Erdmetalle 18—29 cm³. Das zu messende Volumen des Metalls beträgt in dem Gemisch demnach nur $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ des Gesamtvolumens. Infolgedessen ist es sehr wesent-

¹⁾ W. KLEMM u. H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 138.

lich, daß die Bestimmungen sehr genau durchgeführt werden und daß ferner der richtige Dichtewert für Kaliumchlorid benutzt wird. Wir haben daher bei den Dichtemessungen, die nach dem im Hannover'schen Institut¹⁾ üblichen Verfahren mit Petroleum als Sperrflüssigkeit durchgeführt wurden, ziemlich große Einwaagen benutzt; ferner wurde vor dem Zugeben des Petroleums sehr sorgfältig evakuiert. Es bedarf weiterhin keiner besonderen Erwähnung, daß das Einfüllen der Substanz in einer besonderen Apparatur unter gereinigtem Stickstoff erfolgte, so daß eine Reaktion des Erdmetalls mit dem Luftsauerstoff ausgeschlossen war. Sehr wesentlich für die Auswertung der Messungen ist es, daß die Dichte des Kaliumchlorids sehr genau bekannt ist. Die besten Literaturwerte²⁾ lassen nur die Wahl zwischen den Werten 1,989 und 1,990. Wir haben für unsere Berechnungen den Wert 1,990 gewählt.

1. Um die Methode zu erproben, wurden zunächst einige Bestimmungen mit Lanthan durchgeführt, weil dessen Dichte sehr genau bekannt ist. Röntgenographische Bestimmungen hatten für die β -Form, die sich unter unseren Versuchsbedingungen bildet, eine Dichte von 6,180 und ein Atomvolumen von 22,48 cm³ ³⁾ ergeben. Pyknometrische Bestimmungen führten zu Dichtewerten von 6,13 bis 6,19⁴⁾; diese Werte beziehen sich möglicherweise auf die α -Form; das ist aber unwesentlich, da nach röntgenographischen Messungen das Volumen der α -Form von dem der β -Form praktisch nicht verschieden ist. Die Ergebnisse unserer eigenen pyknometrischen Messungen an Lanthan zeigt Tabelle 1. Aus dieser ergibt sich

Tabelle 1
La + 3 KCl

Dichte der Mischung	Dichte des Lanthans	Atomvolumen des Lanthans in cm ³	% Chlorgehalt	
			berechnet	gefunden
2,687	6,18 ₁	22,47	29,35	29,39
2,689	6,19 ₆	22,42		29,39
2,688	6,16 ₉	22,52		29,22

¹⁾ Vgl. z. B. W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 9.

²⁾ Vgl. Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie.

³⁾ E. ZINTL u. S. NEUMAYER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39 (1933), 85; W. KLEMM u. H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. 231 (1937), 137.

⁴⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, 5. Aufl., 3. Erg.-Bd., S. 284; A. ROSSI, zitiert bei E. ZINTL u. S. NEUMAYER; F. TROMBE, C. R. Acad. Sciences, Paris, 194 (1932), 1653.

einmal, daß die einzelnen Messungen untereinander so gut übereinstimmen, wie man es in Anbetracht des Umstandes, daß es sich um eine Differenzbestimmung handelt, überhaupt erwarten kann. Zum anderen stimmt der Mittelwert für die Dichte des Lanthanmetalls mit der röntgenographisch bestimmten überein.

2. Nachdem so die Brauchbarkeit der Methode erwiesen war, wurden die Bestimmungen an solchen Erden durchgeführt, deren Dichte bisher noch nicht pyknometrisch gemessen ist, nämlich für Dysprosium, als einen Vertreter der Erdmetalle mit dreiwertigen Ionen im metallischen Gitter, und für Europium und Ytterbium mit zweiwertigen Ionen und daher sehr großen Atomräumen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2

	Pyknometrische Messung			Röntgenogr. Werte		% Chlorgehalt	
	Dichte der Mischung	Dichte des Metalls	Atomvol. d. Metalls in cm ³	Dichte des Metalls	Atomvol. d. Metalls in cm ³	ber.	gef.
Dy+3 KCl	2,93 ₀	8,44	19,2 ₆	8,56 ₂	18,97	27,55	27,58
Eu+3 KCl	2,66 ₈	5,30	28,6 ₈	5,24 ₁	29,00	28,32	¹⁾
Yb+3 KCl	2,89 ₇	7,03	24,6 ₀	7,01 ₀	24,76	26,82	26,81

Die Übereinstimmung zwischen röntgenographischen und pyknometrischen Dichten ist überall gut; die Ausnahmestellung des Europiums und Ytterbiums in der Atomvolumenkurve ist somit noch einmal experimentell bestätigt. Die noch vorhandenen kleinen Abweichungen würden sich sicherlich durch eine Häufung der Messungen beseitigen lassen. Wir haben davon abgesehen, da es sich ja bei den pyknometrischen Bestimmungen nicht um Präzisionsmessungen handeln konnte und sollte, sondern vielmehr nur um die Sicherstellung eines ganz groben Effektes. Dieses Ziel ist zweifellos erreicht worden.

3. Schließlich wurde auf dem gleichen Wege auch die Bestimmung des Atomvolumens des Samariums vorgenommen. Die Ergebnisse der Messungen enthält Tabelle 3, S. 271.

Die Bestimmungen führen im Mittel zu einer Dichte von $d_{25}^{25} = 7,00$ und einem Volumen des Metalles zu $AV = 21,5$. Dieser

¹⁾ Die Analyse ist durch ein Versehen mißglückt. Nach unseren Erfahrungen über die Reduktion der Erdchloride zu Metallen ist das Präparat aber zweifellos hinreichend rein gewesen.

Tabelle 3

Dichte der Mischung	Dichte des Samariums	Atomvolumen des Samariums in cm^3	% Chlorgehalt	
			berechnet	gefunden
2,79 ₃	6,99	21,5 ₂	28,43	28,60
2,79 ₀	6,92	21,7 ₄		28,73
2,78 ₄	6,84	21,9 ₀		28,73
2,79 ₅	7,02	21,4 ₂		28,72
2,79 ₀	7,07	21,2 ₇		28,59

Wert ist jedoch noch mit einer kleinen Korrektur zu versehen. Beim Samarium besteht nämlich eine besondere Schwierigkeit darin, daß es sehr schwer ist, zu Präparaten zu gelangen, die ganz frei von Dichlorid sind¹⁾. Auch bei unseren jetzigen Versuchen gelang uns das nicht vollständig, wie die Chlorbestimmungen zeigen, die durchweg etwas zu hoch ausfielen. Die Gehalte an Dichlorid sind jedoch nur klein. Rechnet man mit dem Mittelwert der experimentell gefundenen Cl-Gehalte von 28,65%, so würde dies bedeuten, daß im Gemisch neben 39,4% Sm 1,2% SmCl_2 vorliegen. Da die Dichte des Samariumdichlorides auf Grund röntgenographischer Messungen²⁾ sicher bekannt ist, kann man den Dichtewert des Samariums ohne Schwierigkeit korrigieren; er verändert sich auf 6,93, das Atomvolumen beträgt 21,7 cm^3 .

Das Ergebnis dieser Dichtemessung ist unvereinbar mit einer vorliegenden Literaturangabe, wonach dem Samarium eine Dichte von 7,7—7,8 zukommen soll³⁾. Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, daß dieser Wert zutreffend ist, denn mit ihm ergäbe sich ein Atomvolumen von 19,4—19,5 cm^3 . Dieser Wert liegt tiefer, als er der Kurve für die seltenen Erdmetalle mit dreiwertigen Ionen entspricht, und würde somit bedeuten, daß im Samariummetall teilweise vierwertige Ionen vorhanden sein würden. Das ist jedoch nach dem chemischen Verhalten dieses Elementes ganz ausgeschlossen. Dagegen entspricht das von uns erhaltene Atomvolumen durchaus den Erwartungen. Das magnetische Verhalten des Samariummetalls, das wir früher bestimmt haben⁴⁾, wies bereits darauf hin, daß das Metall neben überwiegend dreiwertigen Ionen auch zweiwertige Ionen enthält, was damit in Übereinstimmung ist, daß es möglich ist, Ver-

¹⁾ Vgl. dazu W. KLEMM u. H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 142.

²⁾ W. DÖLL u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 239.

³⁾ W. MUTHMANN u. L. WEISS, Liebigs Ann. Chem. **331** (1904), 1.

⁴⁾ W. KLEMM u. H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 138.

bindungen des zweiwertigen Samariums herzustellen. Man sollte danach erwarten, daß das Atomvolumen des Samariums von der

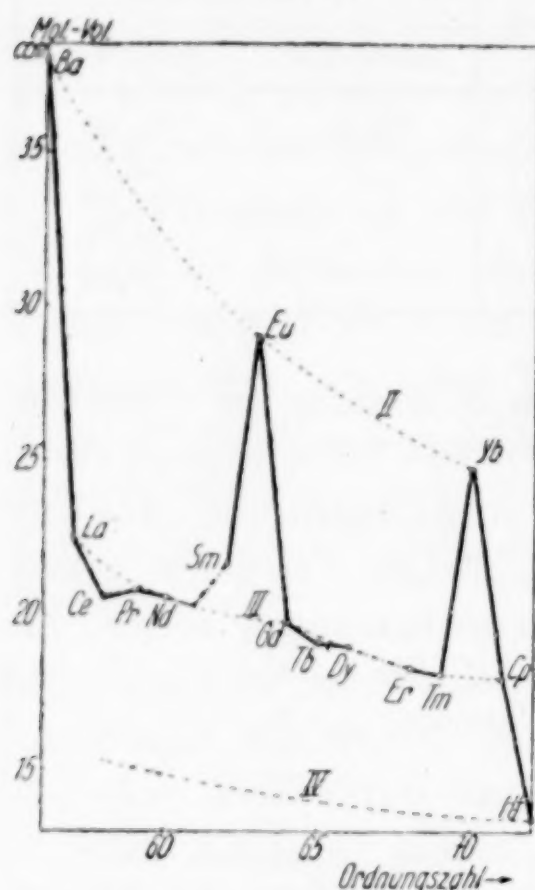


Abb. 1. Atomvolumenkurve der Metalle der seltenen Erden

Kurve der Elemente mit dreiwertigen Ionen im Metall etwas nach der der Elemente mit zweiwertigen Ionen zu abweicht. Das ist, wie die Abb. 1 zeigt, in der Tat der Fall¹⁾. Somit sind das Atomvolumen, das magnetische und das chemische Verhalten des Samariums in bestem Einklang miteinander.

Abb. 1 bringt die durch diese Bestimmung am Samarium vervollständigte Atomvolumenkurve der Metalle der seltenen Erden. Es fehlt nur noch das Holmium, dessen Atomvolumen aber aus dem der Nachbarelemente sicher zu interpolieren ist, und das Element 61.

Herrn Prof. Dr. W. KLEMM danken wir für die Überlassung der seltenen Erden und für das fördernde Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte.

Zusammenfassung

1. Durch pyknometrische Messungen wurden die aus röntgenographischen Bestimmungen ermittelten Atomvolumina von Europium, Dysprosium und Ytterbium bestätigt.

2. Für Samariummetall fanden wir die Dichte 6,93 und damit das Atomvolumen 21,7 cm³ im Einklang mit den magnetischen und chemischen Eigenschaften des Samariums.

¹⁾ Mit dieser Zwischenstellung des Samariums hängt es offenbar zusammen, daß sein Gitter eine etwas verwickelte Struktur besitzen dürfte. Wir haben aus inzwischen gewonnenen Röntgenaufnahmen an Pulvergemischen, die nach wie vor schlechte Interferenzen gaben, einige Linien des Samariumgitters ausmessen können, die uns zu der Vermutung geführt haben, daß eine tetragonal-flächenzentrierte Struktur vorliegt. Eine endgültige Untersuchung muß jedoch zurückgestellt werden, bis kompaktes Metall vorliegt.

Danzig-Langfuhr, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1939.

Die Gitterkonstanten der C-Formen der Oxyde der seltenen Erdmetalle

Von HEINRICH BOMMER

Mit 3 Abbildungen im Text

Von W. KLEMM ist eine Systematik der seltenen Erden aufgestellt worden, nach der die Elektronenkonfigurationen des La^{3+} , Gd^{3+} und Ce^{3+} besonders stabil sind. Diese Systematik ist zunächst an den Eigenschaften geprüft worden, die eine ausgesprochene Periodizität zeigen, so z. B. der Farbe, dem Auftreten anormaler Wertigkeiten und dem magnetischen Verhalten. Sie ist in Übereinstimmung mit der Theorie des Atombaus, die nicht nur für voll besetzte Elektronenkonfigurationen (La^{3+} und Ce^{3+}) eine besondere Stabilität erfordert, sondern auch für halbabgeschlossene (Gd^{3+}). Eine solche Systematik muß natürlich, wenn sie rationell sein soll, alle Eigenschaften der seltenen Erden umfassen, auch solche, bei denen eine Periodizität nur schwach ausgeprägt ist, wie es z. B. beim Ionenradius und den davon direkt abhängenden Eigenschaften der Fall ist. Dies ist früher nicht geprüft worden, da das Untersuchungsmaterial den hier zu fordernden Ansprüchen nicht genügte; einmal war es vor der Entwicklung der Röntgenspektroskopie kaum möglich, die Reinheit der Präparate genügend genau zu charakterisieren, zum anderen aber genügte die Genauigkeit der Messungen meist nicht.

Die KLEMM'sche Systematik verlangt für die genannten Eigenschaften der dreiwertigen Ionen, daß eine Zweiteilung beim Gadolinium erkennbar ist. Nach älteren Angaben schien es kaum, als ob dies der Fall wäre. So würde man beispielsweise aus der in Abb. 1 dargestellten Ionenradienkurve nach V. M. GOLDSCHMIDT¹⁾ eine solche Zweiteilung kaum herauslesen. Inzwischen sind aber

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT in K. FREUDENBERG, Stereochemie, Leipzig und Wien 1933, S. 40.

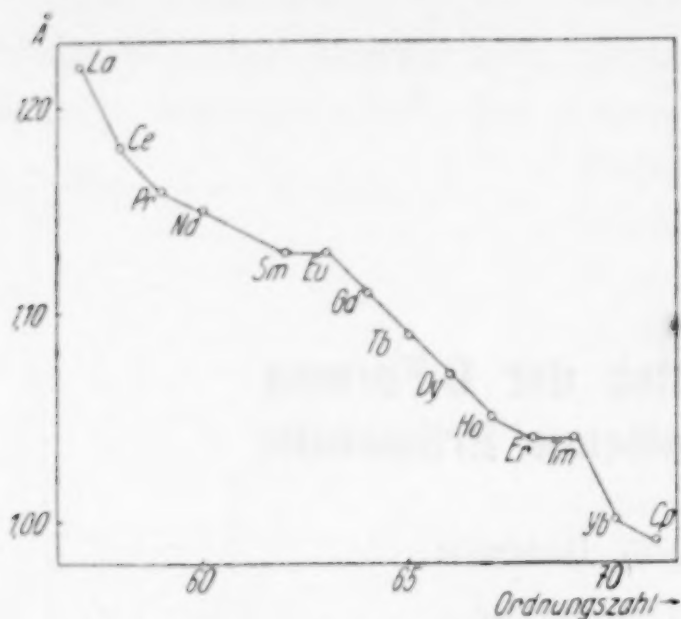


Abb. 1. Ionenradien der seltenen Erden nach V. M. GOLDSCHMIDT



Abb. 2

neuere Messungen erschienen, die dafür sprechen, daß eine solche Zweiteilung doch besteht; vor allem ist hier die polarographische Bestimmung der Abscheidungsspannungen der dreiwertigen Ionen zum Metall-Amalgam¹⁾ zu nennen. Gestützt auf dieses Ergebnis hat W. KLEMM²⁾ in einer Diskussion mit W. NODDACK und A. BRUKL darauf hingewiesen, daß auch bei einer Reihe von anderen, direkt vom

Ionenradius abhängenden Eigenschaften die bisherigen Messungen mit einer Zweiteilung vereinbar werden, wenn man eine gewisse Fehlerbreite zuläßt und einzelne Messungen, die ganz herausfallen, als fehlerhaft ansieht. Abb. 2 möge die von W. KLEMM gegebene Darstellung in Erinnerung rufen²⁾. Ob die darin ausgedrückte Auffassung, die in einzelnen Fällen zweifellos eine gewisse Vergewaltigung der Versuchsergebnisse darstellt, zu Recht besteht oder nicht, kann natürlich nur durch erneute, möglichst genaue Messungen an einwandfrei definiertem Material geprüft werden. Als eine solche Prüfung ist die vorliegende Bestimmung der Gitterkonstanten der Oxyde der seltenen Erden anzusehen.

Als Ausgangsmaterial dienten die bereits in früheren Arbeiten benutzten Erden, die ganz überwiegend röntgenspektroskopisch — zum Teil von Frau Dr. I. NODDACK, Freiburg, zum Teil von Herrn Prof. WERNER FISCHER, Freiburg — geprüft worden sind. Ferner stellte uns Herr Prof. W. PRANDTL, München, eine kleine Probe des reinsten von ihm erhaltenen

¹⁾ W. NODDACK u. A. BRUKL, *Angew. Chem.* **50** (1937), 362.

²⁾ W. KLEMM, *Angew. Chem.* **51** (1938), 575.

Terbiums zur Verfügung. Da es für die nachstehende Untersuchung wesentlich ist, die Reinheit des Ausgangsmaterials zu kennen, sei in Tabelle 1 über die Herkunft und Reinheit der verwendeten Erdpräparate noch einmal eine Übersicht gegeben.

Tabelle 1
Herkunft und Reinheitsgrad der Erdpräparate

	Herkunft	Geprüft	Gehalt an fremden Erden
La	AUER-Ges.	magnetisch als La_2O_3	$< 1\%$
Ce	DE HAËN	" " CeO_2	$< 1\%$
Pr	G. JANTSCH	röntgenspektr. W. FISCHER	La 1—2%
Nd	W. FEIT	" "	0%
Sm	Frh. AUER VON WELSBACH	" H. BEUTHE	Eu 0,8%, Gd 0,3%
Eu	selbst hergestellt	" E. MEHNERT u. BRAUER im Inst. von Prof. TOMASCHEK	$< 0,5\%$ Sm
Gd	G. JANTSCH	röntgenspektr. W. FISCHER	Sm 1—2%
Tb ¹⁾	W. PRANDTL	Vgl. W. PRANDTL, Z. anorg. Chem. 232 (1937) 267	
Dy	Frh. AUER VON WELSBACH	röntgenspektr. W. FISCHER	Gd 0,5—1% Tb 0,1—0,2%
Er	W. FEIT	" I. NODDACK	Y 0,2%, Tm 0,05%
Tm	W. FEIT (A. BRUKL)	" "	Yb 3%, Cp 4%
Yb	" "	" "	0%
Cp	W. PRANDTL	magnetisch als Oxyd	$\sim 4\%$ Tm ²⁾

Die Darstellung der C-Typen der seltenen Erden macht nach den umfassenden Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT³⁾ bei den Yttererden keinerlei Schwierigkeiten, da man hier mit der Bildung anderer Formen nicht zu rechnen hat. Man brauchte hier nur die Hydroxyde, Oxalate oder ähnliche Verbindungen genügend hoch zu glühen — beim Terbium natürlich in reduzierender Atmosphäre —, um gut vermeßbare Röntgeninterferenzen der C-Typen zu erhalten. Schwieriger liegen die Verhältnisse bei den Cer-Erden. Bei den

¹⁾ Außerdem untersuchten wir noch ein Terbiumoxyd von W. FEIT, das aber nur $\sim 85\%$ ig war.

²⁾ Oder ein magnet. gleichwertiger Gehalt an anderen Yttererden.

³⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, F. ULRICH u. T. BARTH, Norske Vid. Akad., Oslo, Mat.-Nat. Kl. 1925, Nr. 5.

letzten Gliedern (Sm, Eu, Gd) darf man nach GOLDSCHMIDT die Temperatur nicht zu hoch steigern, da man sonst mit der Möglichkeit des Überganges in den B-Typ zu rechnen hat. Wir haben daher diese Oxyde durch mehrtägiges Erhitzen der Hydroxyde auf 750°

Tabelle 2
Tm₂O₃ + KCl, CuK_α, Stäbchendicke s = 0,5 mm

Int. beob.	h k l		2d-s	θ			sin ² θ	a
	KCl	Tm ₂ O ₃		unkorr.	KCl ber.	Tm ₂ O ₃ korrr.		
	2 0 0		28,5	14° 15'	14° 11'			
stst		2 0 0	29,7	14° 51'		14° 47'	0,06511	10,447
sss		3 2 1	32,0	16° 00'		15° 56'	0,07536	10,488
st		4 0 0	34,4	17° 12'		17° 08'	0,08679	10,448
s		4 1 1 + 3 3 0	36,5	18° 15'		18° 12'	0,09755	10,454
sss		4 2 0	38,5	19° 15'		19° 13'	0,10833	10,458
	2 2 0	3 3 2	40,6	20° 18'	20° 17'	Koinz. mit KCl 220		
sss		4 2 2	42,3	21° 09'		21° 08'	0,13000	10,455
m		5 1 0 + 4 3 1	44,1	22° 03'		22° 02'	0,14073	10,459
ss		5 2 1	47,6	23° 48'		23° 47'	0,16263	10,451
stst		4 4 0	49,3	24° 39'		24° 38'	0,17373	10,444
	2 2 2		50,3	25° 09'	25° 08'			
ss		5 3 0 + 4 3 3	50,9	25° 27'		25° 26'	0,18443	10,447
sss		6 0 0	52,5	26° 15'		26° 14'	0,19540	10,445
m		6 1 1 + 5 3 2	54,0	27° 00'		27° 00'	0,20610	10,448
ss		6 2 0	55,5	27° 45'		27° 45'	0,21680	10,452
s-m		5 4 1	57,0	28° 30'		28° 30'	0,22768	10,450
stst		6 2 2	58,5	29° 15'		29° 15'	0,23875	10,446
m		6 3 1	59,9	29° 57'		29° 57'	0,24924	10,454
m-st		4 4 4	61,3	30° 39'		30° 39'	0,25988	10,457
s		7 1 0 + 5 5 0	62,7	31° 21'		31° 21'	0,27067	10,458
ss		6 4 0	64,0	32° 00'		32° 00'	0,28081	10,470
s		7 2 1 + 6 3 3	65,5	32° 45'		32° 45'	0,29266	10,452
	4 2 0		66,5	33° 15'	33° 15'			
s		7 3 2 + 6 5 1	70,8	35° 24'		35° 24'	0,33557	10,460
s-m		8 0 0	72,1	36° 03'		36° 04'	0,34660	10,456
	4 2 2	8 1 1 + 7 4 1	73,8	36° 54'	36° 55'	Koinz. mit KCl 422		
ss		8 2 0	74,7	37° 21'		37° 22'	0,36835	10,455
s		6 5 3	76,0	38° 00'		38° 01'	0,37932	10,453
ss		6 6 0 + 8 2 2	77,2	38° 36'		38° 38'	0,38980	10,458
s-m		8 3 1 + 7 5 0	78,6	39° 18'		39° 20'	0,40174	10,444
m-st		6 6 2	79,7	39° 51'		39° 54'	0,41146	10,457
m-st		8 4 0	82,3	41° 09'		41° 12'	0,43387	10,448
s		9 1 0 + 8 3 3	83,5	41° 45'		41° 48'	0,44426	10,454
s		8 4 2	84,7	42° 21'		42° 24'	0,45468	10,459
m		9 2 1 + 7 6 1	86,0	43° 00'		43° 03'	0,46600	10,453
	4 4 0		87,7	43° 51'	43° 54'			
s-m		9 3 0 + 8 5 1	88,5	44° 15'		44° 19'	0,48806	10,448
s-m		7 6 3	90,9	45° 27'		45° 32'	0,50931	10,454
m-st		8 4 4	92,1	46° 03'		46° 08'	0,53140	10,450
	4 4 2	10 0 0	94,5	47° 15'	47° 21'	Koinz. KCl 442		
m		10 2 0 + 8 6 2	97,0	48° 30'		48° 36'	0,56267	10,461
m-st		10 2 2	99,5	49° 45'		49° 52'	0,58453	10,448

gewonnen. Eine Umwandlung in den B-Typ haben wir nie beobachtet, auch dann nicht, wenn wir Sm_2O_3 einige Stunden mit der vollen Flamme eines Teclubrenners erhitzten. Die C-Typen von Neodym- und Lanthanoxyd sind erstmalig von K. LÖHBERG¹⁾ hergestellt worden. LÖHBERG erhitzte Neodymnitrat 3 Stunden auf 700° , Lanthannitrat 20 Stunden auf 450° . Wir haben den C-Typ des Nd_2O_3 auch dadurch erhalten, daß wir ein Gemisch von fein verteiltem Nd-Metall und KCl bei Zimmertemperatur der Einwirkung von Sauerstoff oder Luft aussetzten und anschließend 15—20 Stunden bei 400° temperten.

Es gelang uns nicht, in entsprechender Weise auch die bisher noch nicht dargestellten C-Formen von Cer- und Praseodymoxyd zu gewinnen, obwohl wir die Luft nur so lange einwirken ließen, bis nur ein Teil des Metalls oxydiert war. Wie nämlich die aus den Röntgendiagrammen abgeleiteten Gitterkonstanten zeigten, hatte sich in diesem Falle schon teilweise höheres Oxyd gebildet (vgl. dazu S. 278).

Die Röntgenaufnahmen der Präparate erfolgten mit einer Kamera von 57,3 mm Durchmesser unter Beimischung von Kaliumchlorid — in einzelnen Fällen auch von Natriumchlorid — als Eichsubstanz. Es wurde sowohl mit Cu- als auch mit Co-Strahlung gearbeitet. Die Linien waren sehr scharf und ließen sich gut vermessen. Für die endgültige Auswertung wurden nur die starken und mittelstarken Linien benutzt. Zum Beleg über die trotz des geringen Kameraradius erzielten hohen Genauigkeiten sei in Tabelle 2 das Protokoll einer Messung ($\text{Tm}_2\text{O}_3 + \text{KCl}$) wiedergegeben. Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes ist bei dieser und auch bei den übrigen Messungen kaum größer als $\pm 0,005 \text{ \AA}$, d. h. die Messungen sind auf $0,5\text{‰}$ genau. Das ist für die vorliegende Fragestellung vollkommen ausreichend.

Eine Zusammenstellung aller Messungen gibt Tabelle 3 (S. 278).

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

1. Bei dem hohen Reinheitsgrade unserer Präparate braucht für die Mehrzahl der Oxyde für den Gehalt an Fremderden nicht korrigiert zu werden. Korrekturen wurden nur angebracht für das Thulium- und das Cassiopeiumoxyd. Die Korrektur bei Tm_2O_3 beträgt $+ 0,006 \text{ \AA}$, beim Cp_2O_3 $- 0,003 \text{ \AA}$. In beiden Fällen liegen die Korrekturen innerhalb der Fehlergrenzen der Messung²⁾.

¹⁾ K. LÖHBERG, Z. physik. Chem. Abt. B. 28 (1935), 402.

²⁾ Die Angaben der Tabelle 3 stellen bereits die korrigierten Werte dar.

Tabelle 3

Gitterkonstanten der C-Typen der Oxyde der seltenen Erden

	a Literatur	a hier gefunden	Differenz
La ₂ O ₃	11,4 ¹⁾	—	
Ce ₂ O ₃	—	(11,15 ₀) ²⁾	
Pr ₂ O ₃	—	(11,11 ₆) ²⁾	
Nd ₂ O ₃	11,05 ¹⁾	11,05 ₀	2 × 0,078
Sm ₂ O ₃	10,85 ³⁾ !	10,89 ₃	0,051
Eu ₂ O ₃	10,84 ³⁾	10,84 ₂	0,045
Gd ₂ O ₃	10,79 ³⁾	10,79 ₇	0,10 ₇
Tb ₂ O ₃	10,70 ³⁾	10,69	0,06 ₁
Dy ₂ O ₃	10,63 ³⁾	10,62 ₉	
Ho ₂ O ₃	10,58 ³⁾	—	} 2 × 0,062
Er ₂ O ₃	10,54 ³⁾	10,50 ₅	0,050
Tm ₂ O ₃	10,52 ³⁾ !	10,45 ₅	0,047
Yb ₂ O ₃	10,39 ³⁾	10,40 ₈	0,033
Cp ₂ O ₃	10,37 ³⁾	10,37 ₅	

Beim Terbiumoxyd findet sich zwischen dem Präparat von PRANDTL und dem von FEIT eine kleine Abweichung. Da uns hier sichere Angaben über den Gehalt der beiden Präparate an Fremderden nicht zur Verfügung standen, haben wir den abgerundeten Wert 10,69 Å eingesetzt.

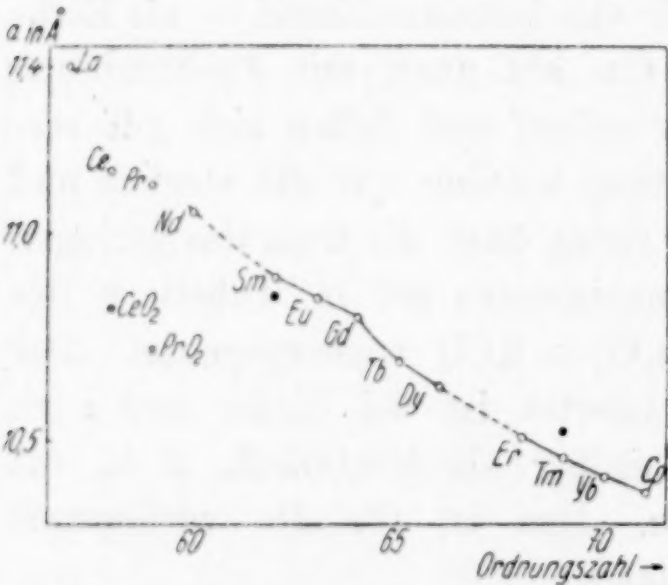


Abb. 3. Gitterkonstanten der C-Typen der seltenen Erden

- hier gefunden
- Werte von ZACHARIASEN für Sm₂O₃ und Tm₂O₃
- ◐ Dioxyde

ist die Übereinstimmung durchweg gut. Deutliche Abweichungen finden sich beim Samarium- und besonders beim

¹⁾ K. LÖHBERG, l. c. S. 277.
²⁾ Vgl. Text.
³⁾ W. H. ZACHARIASEN, Norske Vid. Akad. Oslo, I. Mat.-Nat. Kl. 4 (1928), 1—165.

Thuliumoxyd. Es ist dies vielleicht kein Zufall, denn Thulium ist sehr schwer rein darzustellen. Außerdem hat ZACHARIASEN bei fast allen Erdoxyden mit Eichsubstanz gearbeitet, mit Ausnahme von Dy_2O_3 , Sm_2O_3 und Tm_2O_3 , und gerade beim Sm_2O_3 und Tm_2O_3 finden sich Abweichungen!

3. Die von uns erhaltenen Werte sind in Abb. 3 noch einmal zusammengefaßt. Der Verlauf der Gitterkonstanten zeigt in der Tat einen Verlauf, der vollkommen der KLEMM'schen Systematik entspricht: Zwischen Gadolinium und Cassiopeium findet sich ein ganz glatter Verlauf ohne jede Unstetigkeit; die Oxyde von Neodym bis Gadolinium gehören einer anderen stetigen Kurve an, die beiden Kurven schneiden sich beim Gadoliniumoxyd. Das gleiche Ergebnis läßt sich aus den in Tabelle 3 verzeichneten Differenzen ablesen.

In die Abbildung sind auch die von ZACHARIASEN für Samarium- und Thuliumoxyd angegebenen Werte eingetragen. Man sieht, daß diese beiden Werte den glatten Verlauf der Kurve sehr stark stören.

Eine Bemerkung ist schließlich noch bezüglich der Cer-Erden erforderlich. Mit den Werten für Lanthan- und Neodymoxyd erhält man einen Kurvenzug (in der Abbildung gestrichelt gezeichnet), der auf Grund von Messungen an Fluoriden (vgl. Abb. 2) durchaus wahrscheinlich ist. Von diesem Kurvenzug weichen die von uns bestimmten Werte für Cer- und Praseodym-Oxyd deutlich nach unten ab, das Praseodym-Oxyd wenig, das Cer-Oxyd ziemlich stark. Diese Abweichungen sind zweifelsohne darauf zurückzuführen, daß wir die betreffenden Sesquioxyde nicht rein erhalten haben, sondern vielmehr Mischkristalle mit den Dioxyden, deren Gitterkonstanten (a -Werte verdoppelt) ebenfalls in der Abbildung eingezeichnet sind. Danach würde der Gehalt an höherem Oxyd zwar beim Pr_2O_3 gering, beim Ce_2O_3 dagegen ziemlich erheblich gewesen sein, ein Ergebnis, das wahrscheinlich ist. Somit sind unsere Werte für diese beiden Oxyde für die Festlegung des Verlaufs der Gitterkonstanten der C-Formen unbrauchbar.

Zusammenfassung

Die Gitterkonstanten der C-Formen der Sesquioxyde von Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Cassiopeium wurden neu bestimmt. Die Gitterkonstanten der Oxyde von Gadolinium bis Cassiopeium bilden eine stetige Kurve, die der Oxyde von Neodym bis Gadolinium eine zweite stetige Kurve; die beiden Kurven schneiden sich beim Gadolinium. Dies zeigt, daß die von W. KLEMM aufgestellte

Systematik der seltenen Erden auch für die Radien der 3 wertigen Ionen und die davon direkt abhängenden Eigenschaften der seltenen Erden gilt.

Herrn Prof. Dr. W. KLEMM möchte ich auch an dieser Stelle für die Überlassung des Untersuchungsmaterials und sein stets förderndes Interesse meinen besten Dank aussprechen. Ferner danke ich Herrn cand. chem. M. DEUTSCH für seine wertvolle Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit.

Danzig-Langfuhr, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1939.

Beiträge zur Kenntnis der Alkalimetallchalkogenide

VON WILHELM KLEMM, HEINRICH SODOMANN UND PAUL LANGMESSER¹⁾

Mit 11 Abbildungen im Text

Die vorliegende Untersuchung bringt zunächst einige Erfahrungen über die Darstellung der einfachen Chalkogenide der Formel Me_2X , über ihre Kristallstrukturen und Dichten sowie die Erörterung der hier vorhandenen raumchemischen Probleme. Im zweiten Teil wird die thermische Analyse des Systems Kalium–Selen beschrieben, an die sich nach dem ursprünglichen Plan die Untersuchung der noch fehlenden Systeme des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums mit den Chalkogenen anschließen sollte. Wir haben aber aus Gründen, die wir später besprechen werden, die Untersuchung der übrigen Systeme vorläufig zurückgestellt. Da wir bei der thermischen Analyse beobachteten, daß K_2Se eine nicht unerhebliche Menge Selen in fester Lösung aufzunehmen vermag, haben wir auch die Verhältnisse bei den entsprechenden anderen Chalkogeniden untersucht. Der vierte Teil schließlich bringt Angaben über das magnetische Verhalten der einfachen- und Polychalkogenide, die besonders deshalb von Interesse waren, weil bei den Oxyden paramagnetische Glieder auftreten. Diese Untersuchung war ferner dadurch besonders nahegelegt, daß wir beim K_2S_3 früher einige eigenartige Erscheinungen beobachtet hatten, die uns zu der Vermutung geführt hatten, daß diese Stoffe möglicherweise ferromagnetisch sind. Es hat sich, wie schon an dieser Stelle bemerkt werden kann, gezeigt, daß diese Vermutung nicht zu Recht besteht; die beobachteten Erscheinungen sind vielmehr auf Pyroelektrizität zurückzuführen.

1. Die Monochalkogenide

A. Darstellung

Die Mehrzahl der verwendeten Chalkogenide wurde nach CH. HUGOT²⁾ durch Synthese in flüssigem Ammoniak dargestellt. Bei der Ausführung folgten wir in vielem den von F. WEIBKE³⁾ gemachten

¹⁾ D 86.

²⁾ CH. HUGOT, Ann. chim. phys. (7) 21 (1900), 5.

³⁾ F. WEIBKE, Dipl.-Arbeit, Hannover 1928.

Vorschlägen. Jedoch erwies es sich z. T. notwendig, die Ausführungsform etwas zu modifizieren.

Ausgegangen wurde in allen Fällen von im Vakuum destilliertem Metall, daß in beiderseitig zugeschmolzenen Röhrchen aufbewahrt wurde. Zur Einführung in die Apparatur für die Synthese wurden die Spitzen des Röhrchens abgeschnitten, worauf es schnell in einen seitlichen Ansatz der Apparatur gebracht wurde, der an einer Stelle zu einer Kapillare verengt war. Der Ansatz wurde durch Abschmelzen geschlossen und dann die ganze Apparatur hoch evakuiert. Bei geringem Erwärmen floß das Alkalimetall durch die Kapillare, so daß die sehr geringe Menge Oxyd, die beim Abbrechen der Spitzen gebildet sein konnte, zurückgehalten wurde. Durch Rückwägung der

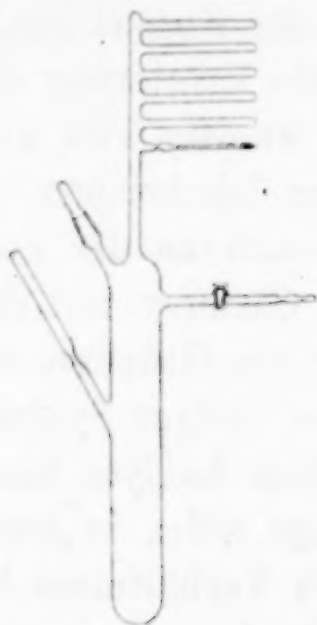


Abb. 1. Gerät zur Darstellung der Chalkogenide

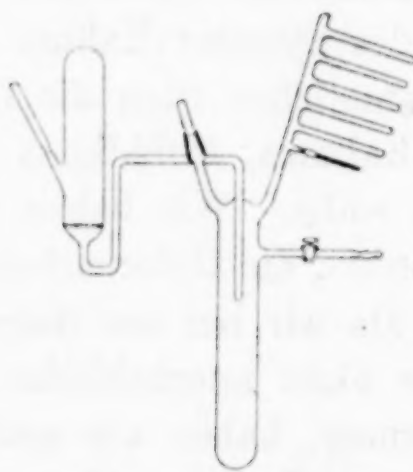


Abb. 2. Darstellung von Na_2S

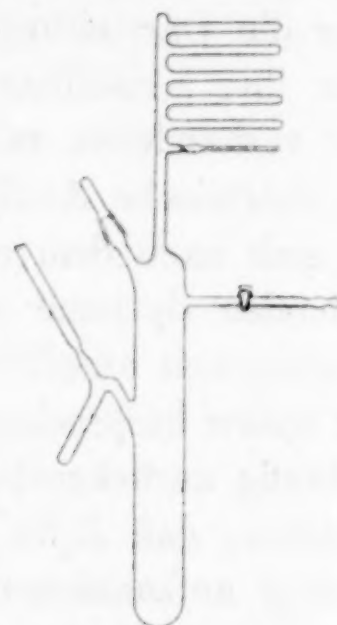


Abb. 3. Darstellung der Cäsiumchalkogenide

leeren Ampulle erhielt man die genaue Einwaage an Metall, aus der man dann die erforderliche Menge Chalkogen berechnen konnte.

Das weitere Vorgehen war verschieden. Im einfachsten Falle gab man, während ein lebhafter Strom von hochgereinigtem trockenem Stickstoff durch die Apparatur strömte, durch einen seitlichen Schliff (vgl. Abb. 1) die nötige Menge Chalkogen hinzu und kondensierte dann etwa 100 cm^3 Ammoniak über den Reaktionspartnern. Dann entfernte man die Kühlung, bis ein angeschaltetes Manometer einen kleinen Überdruck in der Apparatur anzeigte, und öffnete jetzt einen Hahn, der den Gasraum der Apparatur über mit KOH gefüllte Trockenrohre mit dem Abzug verband, so daß dauernd Ammoniak verdampfte. Die Reaktion war dann nach einigen Stunden zu Ende; das Ammoniak wurde farblos, und ein weißer Niederschlag setzte sich ab. Nachdem schließlich alles Ammoniak verdampft war — zuletzt bremste man dadurch, daß man das Ganze in ein WEINHOLD-Gefäß setzte, damit die letzten Anteile Ammoniak nicht das Chalkogenid umherschleuderten — evakuierte man noch längere Zeit mit der Ölpumpe und erwärmte das Präparat etwa eine halbe Stunde auf $400\text{--}500^\circ\text{C}$, da es sonst gegen Luft und Feuchtigkeit zu empfindlich ist. Schließlich wurde das Ganze durch Schütteln zerkleinert und durch Kippen der Apparatur in die Ansatzröhrchen und das Röhrchen

für die magnetische Messung verteilt, die dann unter Stickstoff bzw. im Vakuum abgeschmolzen wurden. Auf diese Weise wurden die Sulfide von Kalium und Rubidium sowie die Selenide und Telluride von Natrium, Kalium und Rubidium hergestellt.

Der Versuch, Natriumsulfid nach dieser Methode darzustellen, mißlang. Es zeigte sich nämlich, daß das entstandene Na_2S den noch vorhandenen Schwefel umhüllte und so die Reaktion zum Stillstand brachte. Hier führte die in Abb. 2 dargestellte Versuchsanordnung zum Ziel. Bei dieser befindet sich das Alkalimetall in einem Nebengefäß über einer Glasfritte. Durch Extrahieren mit kleinen Mengen Ammoniak kann das Natriummetall in kleinen Portionen zu der Auflösung von Schwefel in flüssigem Ammoniak hinzugegeben werden. Es entstehen auf diese Art Natriumpolysulfide, die durch weitere Zugabe von Natriumlösung bis zum Na_2S abgebaut werden können. Nach dieser Methode lassen sich die vorher genannten Verbindungen ebenfalls gewinnen.

Am schwierigsten gestaltet sich die Herstellung der Cäsiummonochalkogenide. Arbeitete man nach der Methode 1, so traten dieselben Schwierigkeiten auf wie beim Na_2S . Nach der Methode 2 ließen sie sich ebenfalls nicht herstellen, da das Cäsiummetall bei der Zugabe von Ammoniak aufquoll und flüssig wurde, so daß es durch die Fritte hindurchging und nicht mehr portionsweise in das Reaktionsgefäß zu bringen war. Deshalb wurde eine dritte Apparatur — Abb. 3 — entwickelt, in der sich das Cäsiummetall nicht über einer Glasfritte befand, sondern in einem seitlichen Ansatz, aus dem es nach Bedarf in kleinen Anteilen in die Reaktionslösung gekippt werden konnte. Cäsiumtellurid ließ sich auch auf diesem Wege nicht herstellen.

Zur Darstellung der Cäsiumchalkogenide wurde daher eine von A. BERGMANN¹⁾ für die Darstellung von Cs_2S angewandte Methode benutzt, die auf der Einwirkung von Quecksilberchalkogenid auf das Alkalimetall beruht.

Zur Darstellung größerer Mengen bedienten wir uns der in Abb. 4 beschriebenen Apparatur, die ebenso wie die vorher beschriebenen aus Jenaer Glas hergestellt ist. Das synthetisch hergestellte und durch vorsichtige Sublimation gereinigte Quecksilberchalkogenid wurde in die große Birne A gegeben, dann schmolz man von B aus, so wie es früher beschrieben wurde, Cäsium in die Apparatur nach E herunter. Nachdem durch Erhitzen der Gesamtapparatur mit freier Flamme im Hochvakuum die Glaswände noch einmal ausgeheizt waren, schmolz man im Hochvakuum bei C und D ab. Dann wurde bei etwas geneigter Stellung des Rohres gelinde gewärmt, so daß das Metall nach A floß. Es erfolgte sofort Reaktion, die manchmal sehr heftig verlief. Nun wurde noch einen Tag lang bei 150°C getempert und schließlich bei waagrecht gestellter Apparatur das Quecksilber und das überschüssige Alkalimetall durch Erhitzen von A auf $300\text{--}400^\circ\text{C}$ nach E destilliert, wobei E

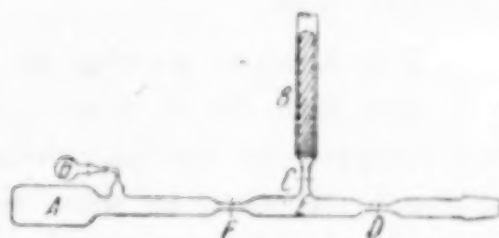


Abb. 4. Darstellung der Cäsiumchalkogenide mit Quecksilberchalkogeniden

¹⁾ A. BERGMANN, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 3 u. Diss. Breslau 1936.

mit fester Kohlensäure gekühlt wurde. Dann wurde bei *F* abgeschmolzen und nun noch einige Tage bei 350° getempert, wobei die herausragende Spitze wieder mit fester Kohlensäure gekühlt wurde. Dabei bildete sich nur in einem Falle ein ganz schwacher Metallspiegel. Von dem so erhaltenen Chalkogenid wurde dann ein kleiner Teil zur Röntgenaufnahme in das seitliche Ansatzgefäß *G* übergefüllt, das abgeschmolzen wurde. Auf diese Weise wurden außer den Cäsiumchalkogeniden auch Rubidium-Selenid und -Tellurid hergestellt.

Analyse. Bei den in flüssigem Ammoniak hergestellten Präparaten war eigentlich eine Analyse überflüssig, da man von gewogenen Mengen ausgegangen war und nach unserer Durchführung eine Anwesenheit von Sauerstoff in den Präparaten so gut wie ausgeschlossen war¹⁾. Immerhin haben wir auch in diesem Falle Chalkogenbestimmungen durchgeführt, da die Gefahr bestand, daß sich Amid gebildet hatte oder aber daß das Ammoniak nicht restlos entfernt war.

Zur Analyse wurden die Sulfide z. T. mit Soda-Salpeter aufgeschlossen; z. T. gab man die in einem engen Röhrchen befindliche Substanz sofort nach dem Absprengen der Röhrchenspitze in einen mit einem Schliff verschließbaren Erlenmeyerkolben, in dem sich Salpetersäure befand. Die Reaktion wurde dabei durch Kühlung mit Eiswasser gebremst. Nachdem alles gelöst war, ließ man noch einige Stunden stehen, dampfte dann bis zur Trockne ab und bestimmte das Sulfat in der üblichen Weise. Ganz entsprechend ging man bei der Analyse der Selenide und Telluride vor. Es erübrigt sich, die erhaltenen Analysendaten im einzelnen anzugeben; es genüge der Hinweis, daß die Ergebnisse durchweg nur um Zehntelprozente von den theoretisch berechneten abwichen.

Bei den mit Quecksilberchalkogenid synthetisierten Stoffen war eine sorgfältigere analytische Prüfung geboten, da man hier nicht schon durch die Herstellung sicher war, daß die Präparate die richtige Zusammensetzung besaßen. Die qualitative Prüfung auf Quecksilbergehalt verlief in allen Fällen negativ. Die Ergebnisse der Alkalimetall- und Chalkogenbestimmungen zeigt Tabelle 1.

Unsere Erfahrungen über die Farbe der Verbindungen entsprechen den Literaturangaben. Die Sulfide und Selenide sind durchweg farblos; die Telluride sind bis auf Na_2Te gefärbt, und

¹⁾ Allerdings haben J. GOUBEAU, H. KOLB u. H. G. KROLL [Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 45] in K_2S -Präparaten, die sie ebenfalls in flüssigem Ammoniak hergestellt haben, einige Prozent Kaliumthiosulfat gefunden. Diese Mitteilung wurde uns erst nach Abschluß unserer Untersuchungen bekannt; wir konnten daher unsere Präparate nicht mehr nachprüfen. Wir glauben aber, daß die Anwesenheit von Sauerstoff-haltigen Verbindungen bei diesen Autoren dadurch bedingt worden ist, daß ihre Reinigungsmethode für das Kaliummetall nicht ausreichte.

Tabelle 1
Analyseergebnisse

	Chalkogen in %		Alkalimetall in %	
	gef.	ber.	gef.	ber.
Rb ₂ Se	31,5; 31,6	31,5	68,7; 68,2	68,5
Rb ₂ Te	42,8; 42,7	42,8	57,2; 57,3	57,3
Cs ₂ S	10,7; 10,8	10,8	88,7	89,2
Cs ₂ Se	23,0; 22,9	22,9	77,1	77,1
Cs ₂ Te	32,5; 32,3	32,4	67,7; 67,4	67,6

zwar K₂Te sehr schwach gelblich, Rb₂Te und Cs₂Te leuchtend gelb. Eine schwache rötliche Färbung der Selenide scheint nach unseren Erfahrungen auf geringer Zersetzung zu beruhen.

B. Röntgenographische Untersuchung

Dichtenmessungen. Nach Literaturangaben kristallisieren sämtliche Alkalimetallchalkogenide im Flußspattypus mit Ausnahme der Cäsiumverbindungen und von Rubidium-Selenid und -Tellurid. Eine neue Bestimmung der Gitterkonstanten war an sich nicht erforderlich, da für die Lithium-, Natrium- und Kaliumverbindungen bereits von E. ZINTL, A. HARDER und B. DAUTH¹⁾ durchgeführte moderne Gitterbestimmungen vorliegen. Da wir aber aus anderen Gründen (vgl. dazu II) Röntgenaufnahmen dieser Stoffe durchführen mußten, haben wir die Gitterkonstanten noch einmal bestimmt. Die Tabelle 2 gibt einen Vergleich mit den Werten von ZINTL und Mitarbeitern.

Tabelle 2
Vergleich der gefundenen Gitterkonstanten
mit den Werten von ZINTL und Mitarbeitern

Präp.	a gef.	a (ZINTL)	Präp.	a gef.	a (ZINTL)
Na ₂ S	6,52 ₃ Å	6,526 Å	K ₂ S	7,39 ₃ Å	7,391 Å
Na ₂ Se	6,79 ₉ Å	6,809 Å	K ₂ Se	7,67 ₆ Å	7,676 Å
Na ₂ Te	7,31 ₆ Å	7,314 Å	K ₂ Te	8,14 ₈ Å	8,152 Å

Wie man sieht, stimmen die von uns erhaltenen Gitterkonstanten durchweg sehr gut mit den Werten von ZINTL und Mitarbeitern überein; die größte Abweichung befindet sich beim Na₂Se, die Differenz ist jedoch auch hier nur wenig größer als 1 ‰. Für Rb₂S hat K. MAY²⁾ die Gitterkonstante zu 7,64 Å bestimmt.

¹⁾ Vgl. E. ZINTL, A. HARDER u. B. DAUTH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934), 588 ff.

²⁾ K. MAY, Z. Kryst. A **94** (1936), 412.

Für die Cäsiumchalkogenide sowie für Rb_2Se und Rb_2Te haben bereits BERGMANN und MAY festgestellt, daß verwickelte Strukturen vorliegen, die zu sehr linienreichen Diagrammen führen. Wir konnten diese Ergebnisse bestätigen. Bei dem starken Linienreichtum der Diagramme können wir eine Aussage darüber, wieweit hier untereinander ähnliche Strukturen vorliegen, nicht geben.

Dichten. Die Dichten für die im Flußspattyp kristallisierenden Stoffe ergeben sich aus den Röntgenaufnahmen. Für die Cäsiumchalkogenide liegen orientierende Dichtemessungen von BERGMANN vor, die jedoch nur auf $\pm 5\%$ genau sind. Wir haben daher die Dichten dieser Stoffe, sowie die von Rb_2Se und Rb_2Te neu bestimmt; von jeder Verbindung wurden Bestimmungen an zwei unabhängig voneinander dargestellten Präparaten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3
Dichtemessungen

Präp.	d_4^{25}	Präp.	d_4^{25}
Rb_2Se	3,575	Cs_2Se	4,395
Rb_2Te	3,620	Cs_2Te	4,300
Cs_2S	4,150		

Die Abweichung zwischen den einzelnen Messungen betrugen im allgemeinen 0,1—0,2 %. Wir überzeugten uns außerdem von der Zuverlässigkeit unserer Meßmethode durch eine Bestimmung der Dichte von K_2S . Für dieses fanden wir $d_4^{25} = 1,809$; mit dem Gitterabstand von 7,392 Å ergibt sich 1,802.

C. Radien- und Volumenadditivität bei den Alkalichalkogeniden

Radienadditivität. Nachdem für eine große Gruppe von im Flußspattyp kristallisierenden Stoffen zuverlässige Bestimmungen der Gitterabstände vorhanden sind, liegt es nahe, nach der Gültigkeit der allgemeinen Prinzipien zu fragen, die bezüglich der Gitterabstände in Kristallen entwickelt worden sind, insbesondere nach der Additivität der Radien. Das umfassendste System, das hier entwickelt worden ist, ist das von W. H. ZACHARIASEN¹⁾, weil es neben der Größe der Ionen und dem Einfluß der Koordinationszahl auch die Auswirkungen der Ladungen der anderen Ionen und die Verschiedenheit der Abstoßungsexponenten berücksichtigt. Schon ZINTL und

¹⁾ Vgl. W. H. ZACHARIASEN, Z. Kryst. 80 (1931), 137.

Mitarbeiter haben darauf hingewiesen, daß das System von ZACHARIASEN hier nicht befriedigt; die danach berechneten Abstände fallen zum größten Teil erheblich zu klein aus. Wir geben die von ZINTL angegebenen Werte als $KZ = 4$ in Tabelle 4 noch einmal wieder.

Tabelle 4
Zur Additivität der Ionenradien

	Ionen- abstände	O	S	Se	Te
Li	ber. $KZ = 4$	1,99	2,43	2,54	2,75
	gef.	<u>2,00</u>	<u>2,47</u>	<u>2,60</u>	<u>2,82</u>
	ber. $KZ = 8$	2,24	2,68	2,79	2,97
Na	ber. $KZ = 4$	2,31	2,75	2,85	3,06
	gef.	<u>2,40</u>	<u>2,83</u>	<u>2,95</u>	<u>3,17</u>
	ber. $KZ = 8$	2,55	2,99	3,09	3,28
K	ber. $KZ = 4$	2,67	3,10	3,21	3,41
	gef.	<u>2,79</u>	<u>3,20</u>	<u>3,32</u>	<u>3,53</u>
	ber. $KZ = 8$	2,91	3,34	3,44	3,63
Rb	ber. $KZ = 4$	2,82	3,26	—	—
	gef.	<u>2,92</u>	<u>3,31</u>	—	—
	ber. $KZ = 8$	3,06	3,50	—	—

Dabei haben wir auch Rubidiumsulfid berücksichtigt sowie Rubidiumoxyd, für das eine von A. HELMS im hiesigen Institut durchgeführte, unveröffentlichte Untersuchung eine Gitterkonstante von 6,74 Å ergeben hat. Man sieht, daß die gefundenen Werte durchweg größer sind, als die Theorie es verlangt; der Gang der Abweichungen steht in keinem einfachen Zusammenhang mit den Gitterabständen, es zeigen sich vielmehr Minima und Maxima.

Bei einer Durchsicht der Arbeit von ZACHARIASEN fiel uns auf, daß bei der Aufstellung seines Schemas mit einer gewissen Willkür verfahren ist; es wird nämlich bei solchen Stoffen, bei denen die Koordinationszahl des Kations anders ist als die des Anions, stets die Koordinationszahl des Kations zugrunde gelegt. So wird z. B. für CaF_2 mit der Koordinationszahl 8 gerechnet, für Li_2O , das in demselben Typus kristallisiert, mit der Koordinationszahl 4. Da ZACHARIASEN seine ganze Betrachtung aus der elektrostatischen Gittertheorie entwickelt, ist diese Unterscheidung nicht recht begründet. Man könnte eine gewisse Berechtigung höchstens darin erblicken, daß die Kationen im allgemeinen sehr viel kleiner sind als die

Anionen, so daß für sie der von ZACHARIASEN gemachte Ansatz, daß die Abstoßungskräfte der Koordinationszahl proportional sind, am meisten ins Gewicht fällt. Diese Voraussetzung ist aber für BaF_2 durchaus nicht erfüllt; denn das Ba^{2+} -Ion ist größer als das F^- -Ion. Sie trifft auch für Rb_2O nicht zu, denn das O^{2-} -Ion ist nur wenig größer als das Rb^+ -Ion. Es schien uns daher notwendig, die Berechnung auch einmal so durchzuführen, daß man für Stoffe wie CaF_2 und BaF_2 mit der Koordinationszahl 4, für die Alkalimetallchalkogenide dagegen mit der Koordinationszahl 8 rechnet. Legt man bei der Berechnung der Erdalkalimetallfluoride die Koordinationszahl 4 zugrunde, so erhält man außerordentlich starke Abweichungen; die so berechneten Werte sind viel zu klein, während die mit der Koordinationszahl 8 berechneten sehr gut mit der Erfahrung übereinstimmen.

Rechnet man umgekehrt für die Alkalimetallchalkogenide mit der Koordinationszahl 8, so erhält man durchweg zu große Werte für die Gitterabstände. Bei den Lithiumverbindungen sind die Abweichungen zwischen berechneten und gefundenen Werten sehr viel größer als bei der Berechnung mit der Koordinationszahl 4. Bei den Natrium-, Kalium- und Rubidium-Verbindungen ist jedoch die Abweichung im allgemeinen nicht sehr viel größer als bei der Berechnung mit der Koordinationszahl 4. Es ergibt sich somit für die Alkalimetallchalkogenide, daß das wirkliche Verhalten zwischen den extremen Annahmen liegt; die wirklichen Abstände werden weder durch die Koordinationszahl des Kations noch durch die des Anions allein bestimmt. Vielmehr scheint es, als ob beiden Koordinationszahlen eine Bedeutung zukommt.

Für eine vollständige Beherrschung dieser Verhältnisse ist demnach eine Erweiterung der Ansätze für solche Fälle erforderlich, in denen Ionen verschiedener Ladung auftreten. Das bisherige Vorgehen ist weder willkürfrei, noch liefert es eine hinreichende Übereinstimmung mit der Erfahrung, da Differenzen von 3 und mehr Prozent auftreten; dies würde im Volumen Fehler $> 9\%$ ausmachen.

Raumchemie. Die nachstehende Tabelle erhält die aus den gefundenen Röntgen- und Dichtenmessungen folgenden Nullpunktsvolumina; dabei ist zur Reduktion auf den Nullpunkt durchweg eine Korrektur von 2% angewandt. Die Tabelle enthält außerdem noch das Molekularvolumen von Cäsiumoxyd¹⁾, wie es aus einer

¹⁾ E. RENGADÉ [Compt. rend. 144 (1907), 755] hatte für Cs_2O $d = 4,36$ gefunden, verbesserte sich später (l. c., S. 1307) aber und gab $d = 4,78$ an. Der Unterschied gegen den hier gefundenen Wert ist für unsere Betrachtung unwesentlich.

Tabelle 5

Nullpunktsvolumina der Alkalimetallmonochalkogenide

	O	S	Se	Te
Li	14,7	27,7	32,2	41,0
Na	25,4	41,5	47,0	58,1
K	39,6	60,1	67,2	80,4
Rb	45,5	66,6	68,5	80,9
Cs	60,0	70,5	77,0	89,7

unveröffentlichten Dichtebestimmung von A. HELMS ($d_4^{25} = 4,60$) folgt. Zieht man von diesen Werten die nach W. BILTZ¹⁾ zuständigen Kationen-Inkrementen ab, so sollte man für Salze mit gleichem Anion nach dem BILTZ'schen Postulat von der Additivität der Volumina überall konstante Werte erhalten, die dann die Inkrementen der Anionen ergeben. Für diese Anioneninkrementen konnten von W. BILTZ für Sauerstoff und Schwefel einwertigen Ionen gegenüber schon zuverlässige Zahlenangaben gemacht werden, nämlich $O^{2-} = 13 \text{ cm}^3$, $S^{2-} = 28 \text{ cm}^3$. Der Se^{2-} -Wert ist zu etwa 33 cm^3 geschätzt worden; der Te^{2-} -Wert ist nach BILTZ noch recht unbestimmt, nach dem von ihm benutzten Material beträgt er $\sim 40 \text{ cm}^3$ oder etwas mehr.

Überblickt man nun die aus den Meßdaten folgenden Anioneninkrementen (vgl. Tabelle 6), so ist bei den Natriumverbindungen und z. T. bei den Kaliumverbindungen die Übereinstimmung mit diesen Werten durchaus befriedigend. Dagegen sind die Lithiumwerte deutlich zu niedrig, namentlich bei den höheren Chalkogeniden. Dies entspricht einer ganz allgemeinen Erscheinung, daß nämlich

Tabelle 6

Subtraktiv berechnete Anioneninkrementen
(Kationeninkrementen gegenüber einwertigen Anionen)

	O	S	Se	Te
Li	12,7	25,7	30,2	39,0
Na	12,4	28,5	34,0	45,1
K	7,6	28,1	35,2	48,4
Rb	5,5	26,5	28,5	40,9
Cs	8,0	18,5	25,0	37,7

¹⁾ Vgl. dazu W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig (1934).
Z. anorg. allg. Chem. Bd. 241.

die Verbindungen der ersten Periode (Li, Be, usw.) infolge von Polarisationswirkungen kleinere Volumina besitzen als der Additivität entspricht. Diese Polarisationswirkungen sind natürlich beim Tellurid am größten, beim Oxyd am kleinsten. Darüber hinaus zeigt die Tabelle aber noch einen anderen Effekt: Die subtraktiv berechneten Anionen-Inkrementen fallen auch bei den Verbindungen der höheren Alkalimetalle ab. Dieser Effekt steht außer jedem Zweifel bei den Cäsiumverbindungen, er ist ferner deutlich bei den Rubidiumverbindungen und beim Kaliumoxyd. Nun ist es eine der Raumchemie geläufige Tatsache, daß die Raumbeanspruchung sehr großer Ionen abhängig ist von den Feldwirkungen. Dies tritt in der

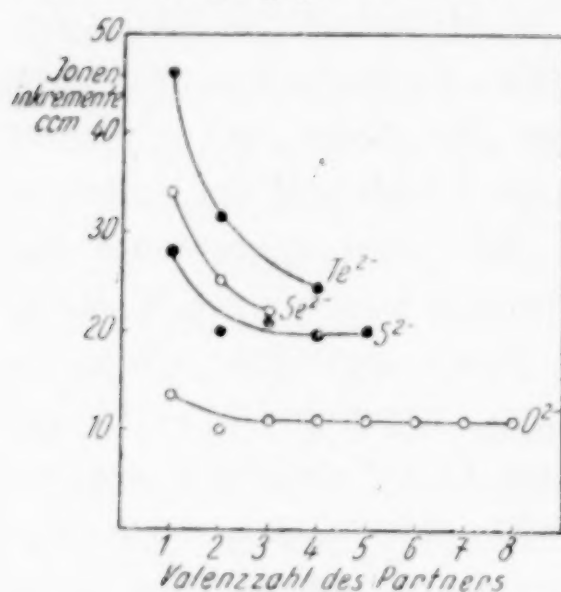


Abb. 5. Abhängigkeit der Rauminkremente der Anionen von der Ladung des Gegenpartners (Kationen der Hauptgruppen)

vorliegenden Tabelle z. B. bei den Lithiumverbindungen deutlich hervor. Es zeigt sich sehr viel krasser in der Abhängigkeit der Anioneninkremente von der Ladung des Partners, die in Abb. 5 noch einmal in Erinnerung gebracht sei.

Bisher sind solche Effekte mit Sicherheit nur bei den Anionen bekannt geworden¹⁾; da die Volumeninkremente der Kationen im allgemeinen sehr viel kleiner sind, treten sie hier nur in Ausnahmefällen auf. Es ist aber von W. BILTZ und W. KLEMM²⁾ bereits vermutet worden, daß auch bei den verhältnismäßig sehr

großen Ionen K⁺, Rb⁺ und Cs⁺ etwas ähnliches der Fall sein könnte, ohne daß hierfür bis jetzt ein sicherer Beweis geliefert werden konnte. Wir glauben, daß man mit dem jetzt für die Alkalimetallchalkogenide vorliegenden Material diesen Beweis erbringen kann. Benutzt man nämlich statt der Werte K⁺ = 16 cm³, Rb⁺ = 20 cm³ und Cs⁺ = 26 cm³, wie sie gegenüber einwertigen Ionen gelten, zweiwertigen Anionen gegenüber die Werte K⁺ = 15 cm³, Rb⁺ = 18 cm³ und Cs = 22 cm³³⁾, so erhält man mit den Chalkogeninkrementen:

$$\text{O}^{2-} = 13 \text{ cm}^3, \text{S}^{2-} = 28 \text{ cm}^3, \text{Se}^{2-} = 34 \text{ cm}^3, \text{Te}^{2-} = 46 \text{ cm}^3$$

eine sehr gute Übereinstimmung mit der Erfahrung (vgl. Tab. 7, S. 291).

¹⁾ Raumchemie, S. 191 ff.

²⁾ Raumchemie, S. 185 ff.

³⁾ Ganz ähnliche Werte haben W. BILTZ und W. KLEMM für derartige Fälle bereits früher abgeschätzt, vgl. Raumchemie S. 185.

Tabelle 7

Vergleich zwischen gefundenen und berechneten Molekularräumen.
(Kationeninkremente gegenüber zweiwertigen Anionen)

		O	S	Se	Te
Li	ber. gef.	15 14,7 > - 0,3	30 27,7 > - 2,3	36 32,2 > - 3,8	48 41,0 > - 7,0
Na	ber. gef.	26 25,4 > - 0,6	41 41,5 > + 0,5	47 47,0 > ± 0	59 58,1 > - 0,9
K	ber. gef.	43 39,6 > - 3,4	58 60,1 > + 2,1	64 67,2 > + 3,2	76 80,4 > + 4,4
Rb	ber. gef.	49 45,5 > - 3,5	64 66,6 > + 2,6	70 68,5 > - 1,5	82 80,9 > - 1,1
Cs	ber. gef.	57 60,0 > + 3,0	72 70,5 > - 1,5	78 77,0 > - 1,0	90 89,7 > - 0,3

Charakteristisch ist, daß hier wie in allen derartigen Beispielen mit einem Wechsel des Gittertypus ein Wechsel im Vorzeichen der Abweichung vorhanden ist [„Theorem der bevorzugten Volumina“ nach W. BILTZ und W. KLEMM¹⁾]. Sehr deutlich geht dies auch aus der Abb. 6 hervor. Hier findet man bei den Sulfiden, Seleniden und Telluriden, daß die Volumina mit ansteigender Größe des Kations rascher wachsen, als es der Raumadditivität entspricht. Infolgedessen führt der Gitterwechsel zu einer engräumigeren Form. Dagegen steigt bei den Oxyden das Volumen der im Flußspattyp kristallisierenden Stoffe langsamer, als es die Additivität verlangt. Dementsprechend bildet das Cs_2O ein Gitter, das weiträumiger ist (für Cs_2O im CaF_2 -Typ ist ein Volumen von etwa 55 cm^3 abzuschätzen). Dies Verhalten der Oxyde entspricht vollkommen dem der Silberhalogenide²⁾.

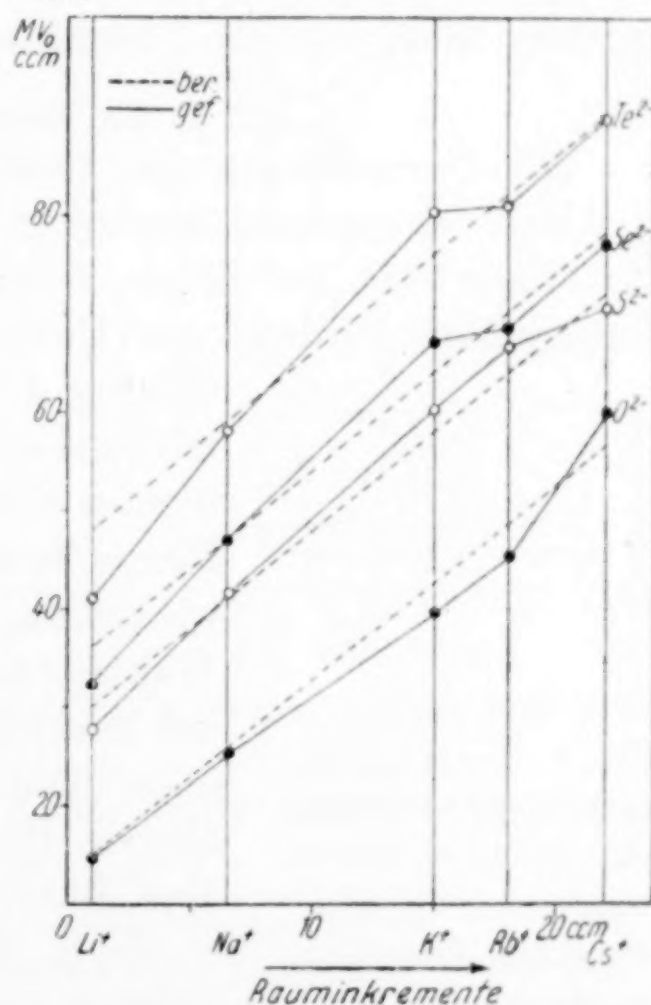


Abb. 6. Molekularvolumina
der Alkalimetall-monochalkogenide

¹⁾ Raumchemie, S. 253 ff.

²⁾ Raumchemie, S. 258 ff.
19*

Eine zeichnerische Darstellung der Volumina gegenüber den Anioneninkrementen bringt nichts grundsätzlich Neues, so daß auf sie verzichtet werden kann.

II. Das System Kalium—Selen

Obwohl es schon sehr lange bekannt ist, daß die Alkalimetallchalkogenide Polyverbindungen bilden, herrscht durchaus noch nicht in allen Fällen Klarheit darüber, welche Verbindungen gebildet werden. Zum ersten Male haben W. BILTZ und E. WILKE-DÖRFURT¹⁾ diese Fragen für die Alkalimetallsulfide entschieden. Diese Arbeit stellt gleichzeitig die erste Anwendung der thermischen Analyse auf ein nichtmetallisches System dar. Später sind diese Systeme dann noch z. T. neu untersucht worden. Ferner wurden auch die Polyselenide und -telluride des Natriums thermoanalytisch festgestellt. Es fehlt somit noch die Untersuchung der Polyselenide und -telluride von Kalium, Rubidium und Cäsium. Wir planten zunächst, wenigstens die Systeme Kalium—Selen und Kalium—Tellur zu untersuchen. Da sich jedoch schon bei dem System Kalium—Selen Schwierigkeiten ergaben, haben wir die Untersuchung nicht weiter fortgesetzt.

A. Die thermische Analyse

Zur Durchführung der thermischen Analyse benutzten wir die in Abb. 7 angegebene Apparatur, die in der Mehrzahl der Fälle aus Jenaer Glas, bei einigen Versuchen, die bei hohen Temperaturen durchgeführt wurden, aus Quarzglas bestand. Durch die weite

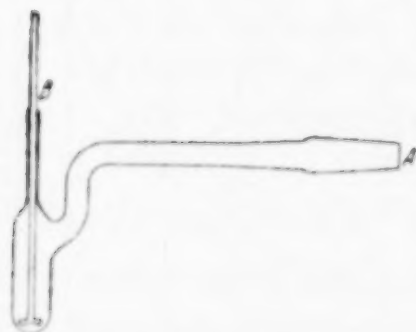


Abb. 7. Gerät zur Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurven

Öffnung *A* wurde, nachdem das Gerät vorher mit Stickstoff gefüllt worden war, das pulverförmige Monoselenid sowie eine entsprechende Menge Selen eingefüllt und das Gerät sofort wieder an die Stickstoffapparatur angesetzt. Während des ganzen Versuches strömte von *A* aus Stickstoff durch das Gerät, der durch die enge Öffnung zwischen dem Rührer und dem oberen Hals des Gefäßes bei *B* entwich. Der Rührer selbst bestand aus einer dünnwandigen Glasröhre und diente gleichzeitig als Schutzrohr für das Thermoelement. Die Abkühlungs- und Erhitzungskurven wurden mit visueller Beobachtung aufgenommen.

Wir sehen davon ab, die gefundenen Haltepunkte tabellarisch anzugeben und begnügen uns mit der zeichnerischen Darstellung des ganzen Systems (Abb. 8, S. 293). Die Ergebnisse der thermischen

¹⁾ W. BILTZ u. E. WILKE-DÖRFURT, Z. anorg. Chem. 48 (1903), 305.

Analyse sind im selen-reichen Gebiet recht gut zu übersehen. Außer Zweifel steht die Existenz des Triselenids K_2Se_3 , recht sicher ist auch die des Tetra- und Pentaselenids. Daran schließt sich ein Gebiet der Nichtmischbarkeit in flüssigem Zustande, dessen Beginn zwischen K_2Se_6 und $K_2Se_{6,5}$ liegt. Ganz genau konnte der Beginn allerdings nicht festgelegt werden.

Am leichtesten wäre dies durch die Haltezeiten des bei $163^\circ C$ liegenden Haltepunktes möglich gewesen. Diese ließen sich jedoch nicht genau genug bestimmen, da vielfach Unterkühlungen und unvollständige Kristallisationen zu beobachten waren. Es ist natürlich möglich, daß das Ende der Mischbarkeit in flüssigen Zustande durch das Auftreten eines Hexaselenids bedingt ist; irgendeine Notwendigkeit, diese Verbindung anzunehmen, besteht jedoch nicht.

Während somit — bis auf die nicht sehr wichtige Frage der Existenz eines Hexaselenids — die Verhältnisse bei den selenreichen Präparaten hinreichend geklärt werden konnten, gelang es uns nicht, für das Gebiet zwischen K_2Se und K_2Se_2 durch thermische Analyse vollkommene Klarheit zu gewinnen.

Die Schwierigkeiten liegen hier einmal darin, daß die Präparate bei hohen Temperaturen etwas mit der Gefäßwandung reagierten. Wenn man mit ein und derselben Probe hintereinander mehrere Abkühlungs- und Erhitzungskurven aufnahm, so stimmten sie nicht vollkommen miteinander überein, die Haltepunkte verschoben sich vielmehr dauernd nach der Richtung eines höheren Selengehalts. Wir haben daher schließlich in diesem Gebiet für jede Zusammensetzung ein neues Präparat hergestellt und jeweils nur ein bis zwei Kurven aufgenommen. Aber auch dann erhielt man noch kein Ergebnis, das ohne weiteres zu deuten gewesen wäre. Die Abbildung zeigt deutlich, daß sich die

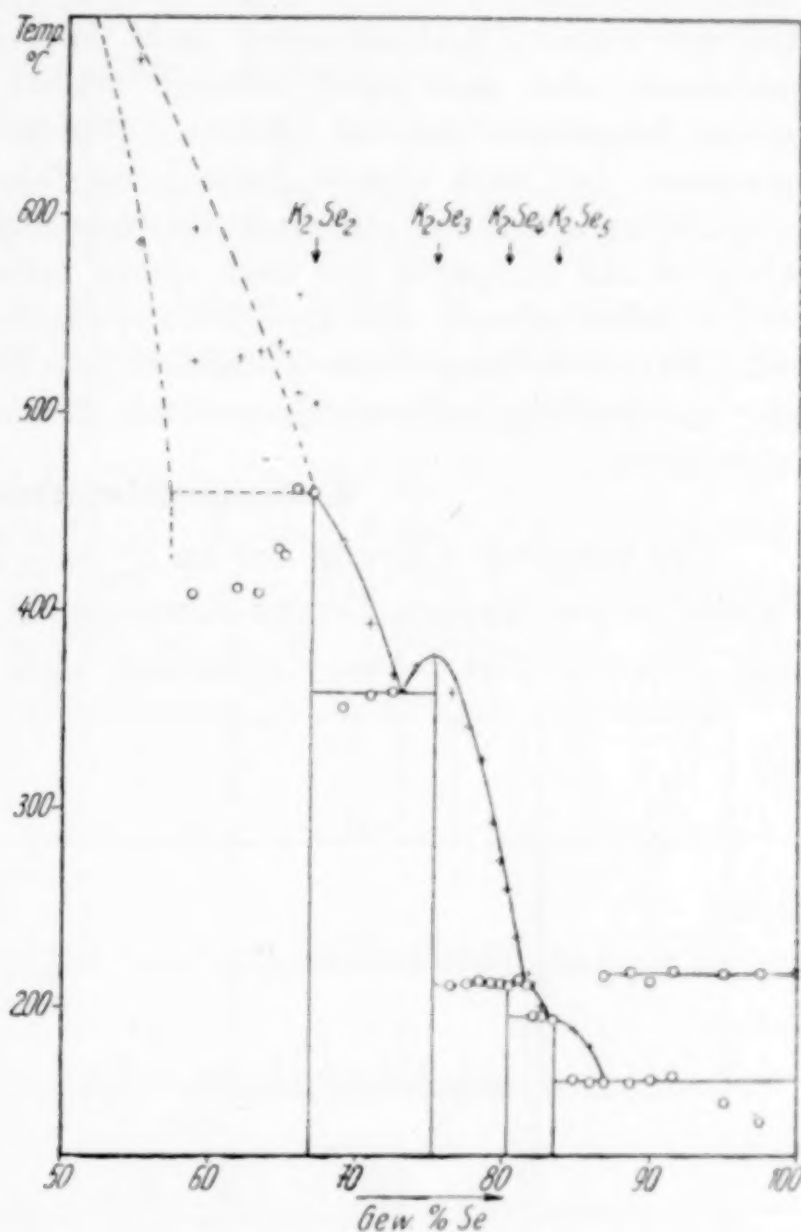


Abb. 8. Zustandsdiagramm K_2Se/Se

Andeutung einer Haltezeit bei etwa 530° ergab; darüber hinaus erhielt man aber auch thermische Effekte zwischen 400° und 460° . Sie zeigten eine deutliche Abhängigkeit vom Selengehalt und lagen um so tiefer, je selenärmer die Präparate waren. Dabei kann es sich wohl kaum um Unterkühlung handeln; denn auch bei Erhitzungskurven traten die thermischen Effekte praktisch bei denselben Temperaturen auf. Wir hatten erwartet, daß — in Analogie zu den übrigen Systemen — die thermische Analyse zu den in der Abbildung gestrichelt gezeichneten Ergebnissen führen würde¹⁾. Ein solcher Verlauf ist aber mit unseren Beobachtungen nicht in vollem Einklange. Wir wissen andererseits aber auch nicht, welchen besseren Vorschlag wir zur Deutung unseres Ergebnisses machen könnten. Wir möchten an dieser Stelle darauf hinweisen, daß auch andere Autoren verschiedentlich bei der Deutung der Zustandsdiagramme der Alkalimetallpolychalkogenide Schwierigkeiten gehabt haben, so daß man wohl hier noch einmal besondere Untersuchungen darüber wird anstellen müssen, wie diese Schwierigkeiten zu deuten und zu überwinden sind. Bis zur Klärung dieser grundsätzlichen Frage schien es uns daher nicht sehr zweckmäßig, weitere Systeme mit Hilfe der thermischen Analyse zu untersuchen.

B. Röntgenuntersuchungen

Zur weiteren Klärung der im System Kalium–Selen vorhandenen Verbindungen wurden DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen mit CuK_{α} -Strahlung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 9 enthalten. Die

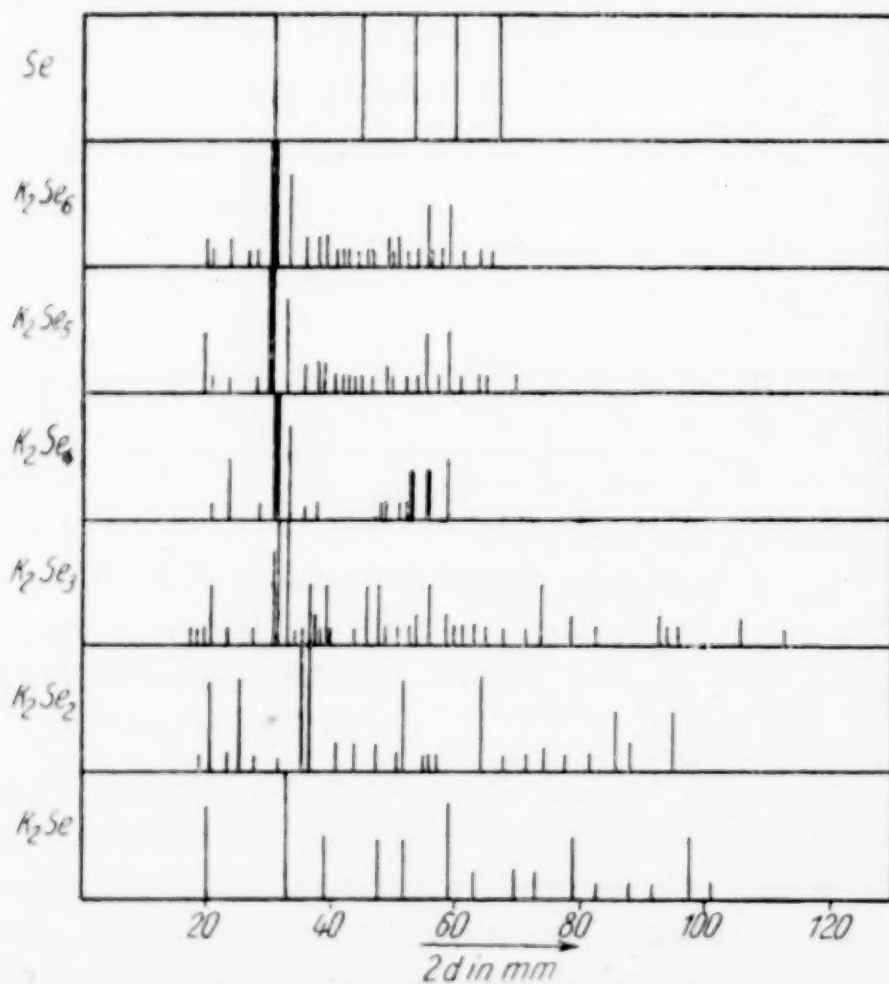


Abb. 9. Röntgenographischer Nachweis der Verbindungen im System $\text{K}_2\text{Se}/\text{Se}$

Abbildung zeigt zunächst, daß die Diagramme von K_2Se , K_2Se_2 , K_2Se_3 , K_2Se_4 und K_2Se_5 voneinander verschieden sind. Die durch die thermische Analyse nachgewiesenen Verbindungen werden somit röntgenographisch bestätigt.

Dagegen lieferten die Röntgenogramme zu der Frage, ob K_2Se_6 existiert, keine Entscheidung. Die geringe Verschiedenheit der

¹⁾ Über die Gründe, die uns zur Annahme eines Mischkristallgebietes zwischen 50 und 55 Gew.-% Selen geführt haben, vgl. später.

sehr linienreichen Diagramme berechtigt wohl kaum zu der Aussage, daß die Verbindung existiert. Auch die Tatsache, daß im „ K_2Se_3 “-Diagramm die stärksten Selen-Linien nicht mit Sicherheit zu erkennen sind, sagt nicht viel, da dazu wohl die Konzentration an freiem Selen zu gering wäre. Außerdem ist das Selen-diagramm überhaupt nur bei längeren Belichtungszeiten einigermaßen klar zu erhalten.

III. Über die Mischkristallbildung zwischen Mono- und Dichalkogeniden

A. Kaliumselenid–Diselenid

Eine Überraschung erlebten wir, als wir Aufnahmen von Präparaten machten, deren Zusammensetzung zwischen K_2Se und K_2Se_2 lagen (Abb. 10). Bei der Verschiedenheit im Aufbau dieser Verbindungen — Ersatz der Se^{2-} -Ionen durch Se_2^{2-} -Ionen — hatten wir damit gerechnet, daß völlige Nichtmischbarkeit im festen Zustande auftreten würde. Dies scheint auch auf der K_2Se_2 -Seite der Fall zu sein; denn die Diagramme von K_2Se_2 und $K_2Se_{1,8}$ sind identisch. Dagegen sind die Diagramme von $K_2Se_{1,1}$ und $K_2Se_{1,2}$ ganz sicher nicht als eine Überlagerung des K_2Se - und des K_2Se_2 -Diagramms zu deuten. Vielmehr erscheint es außer Zweifel, daß hier eine Aufspaltung der Linien des ursprünglichen K_2Se -Diagramms vorliegt, die nur so gedeutet werden kann, daß Mischkristallbildung unter Erniedrigung der Symmetrie des ursprünglichen Flußspatgitters erfolgt. Die Grenze des Mischkristallgebietes liegt sicher oberhalb der Zusammensetzung $K_2Se_{1,1}$, denn das $K_2Se_{1,2}$ -Diagramm ist von dem $K_2Se_{1,1}$ -Diagramm noch etwas verschieden. Sie liegt andererseits

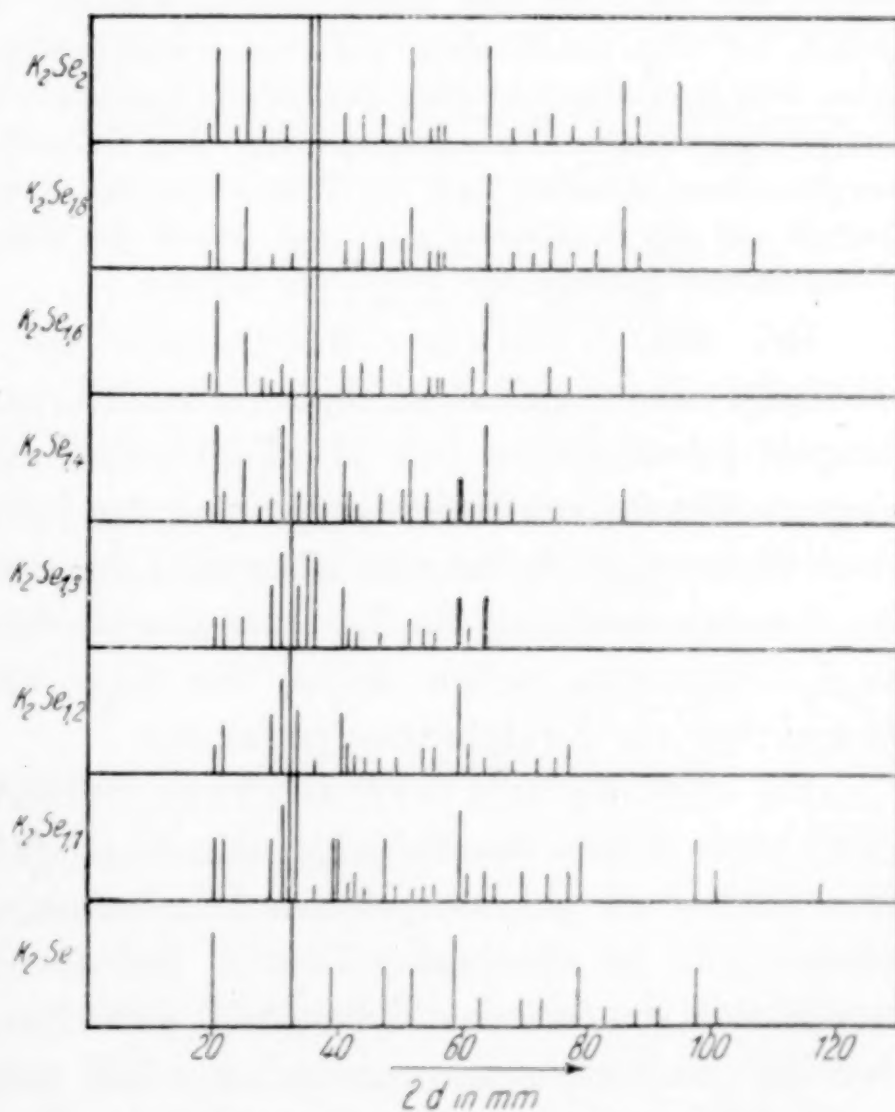


Abb. 10. Zur Mischkristallbildung zwischen K_2Se und K_2Se_2

unterhalb $K_2Se_{1,3}$, denn hier treten bereits deutlich die Linien des K_2Se_2 auf.

Wie diese Mischkristallbildung im einzelnen vor sich geht, wissen wir noch nicht. Es besteht einmal die Möglichkeit, daß die Se^{2-} -Ionen teilweise durch Se_2^{2-} -Ionen substituiert werden. Ob dies bei dem großen Unterschied in den Ionenradien möglich ist, scheint zweifelhaft. Auf der anderen Seite wäre es denkbar, daß die Stelle von zwei Se^{2-} -Ionen durch ein Se_2^{2-} -Ion besetzt wird, während eine entsprechende Anzahl von K^+ -Stellen frei bleibt. In jedem Falle wäre eine Verzerrung des Gitters zu erwarten. Eine Entscheidung der Frage nach der Art der Mischkristallbildung ist nicht ohne weiteres möglich, da man hierzu außer Dichtemessungen auch eine genaue Festlegung der Elementarzelle braucht, d. h. eine einwandfreie Indizierung der Diagramme, die bei der geringen Symmetrie nicht ohne weiteres möglich ist.

B. Andere Systeme

Es schien uns von Interesse festzustellen, wieweit eine entsprechende Mischkristallbildung auch bei den anderen im Flußspattyp kristallisierenden Chalkogeniden auftritt. Wir haben zu diesem Zweck die übrigen Kalium- und die Natriumchalkogenide untersucht.

Gemische geeigneter Zusammensetzung wurden in kleine Quarzgefäße gefüllt, die evakuiert und abgeschmolzen wurden. Dann erhitze man diese schnell, bis alles geschmolzen war, und temperierte mehrere Tage entweder dicht unter dem Schmelzpunkt oder aber etwas unterhalb der durch die thermische Analyse gegebenen Bildungstemperatur des Dichalkogenides. Es kann vorweggenommen werden, daß die Temperatur des Temperns ohne wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse war; nur waren die Diagramme der bei tieferen Temperaturen getemperten Präparate diffuser.

Bei den Natriumverbindungen ist die Mischkristallbildung, wenn sie überhaupt vorhanden ist, sehr gering. Als Beispiel geben wir in Abb. 11 (S. 297) das System Natrium-Schwefel wieder. Hier ist von einer Aufspaltung der Linien des Flußspatgitters keine Rede, auch findet man keinerlei Linienverschiebung. Schon bei der Zusammensetzung $Na_2S_{1,1}$ zeigen sich die stärksten Linien des Na_2S_2 -Diagramms neben denen von Na_2S wieder. Demnach liegt einwandfrei ein Zweiphasen-System vor.

Bei den Kaliumverbindungen verhält sich das Tellurid ganz ähnlich wie das Selenid; allerdings gelang es hier nicht, in allen Fällen so gut vermeßbare Diagramme zu erhalten wie beim Selenid. Es ist aber außer Zweifel, daß das Diagramm von $K_2Te_{1,1}$ verschieden von dem des K_2Te ist. Bei der Zusammensetzung $K_2Te_{1,2}$ war das Diagramm so verwaschen, daß man mit Sicherheit nur einige Linien vermessen konnte. Bei der Zusammensetzung $K_2Te_{1,4}$ schließlich erhielt man bereits Linien des K_2Te_2 . Ihrer Intensität

nach zu urteilen, dürfte die Mischkristallgrenze hier etwa bei $K_2Te_{1,3}$ liegen.

Im System Kalium-Schwefel können wir ganz sichere Angaben nicht machen; denn Präparate der Zusammensetzung $K_2S_{1,1}$ — $K_2S_{1,4}$ neigten sehr dazu, glasig zu erstarren, und zwar um so mehr, je sorgfältiger man durch Erhitzen homogenisiert hatte. Nur in einem Falle erhielt man bei einem Präparat, das etwa der Zusammensetzung $K_2S_{1,35}$ entsprach, neben deutlichen Linien des K_2S_2 einige ziemlich starke Linien, die weder dem K_2S_2 noch dem K_2S zuzuordnen waren. Als wir ferner ein Präparat, das der Zusammensetzung $K_2S_{1,1}$ entsprach, nur etwa eine halbe Stunde auf $500^\circ C$ erhitzten — so daß also eine völlige Homogenisierung noch nicht eingetreten war, — erhielten wir zwar im wesentlichen das unveränderte Diagramm des K_2S , daneben traten jedoch einige ganz schwache Linien auf, die den neuen Linien des soeben erwähnten $K_2S_{1,35}$ -Präparates entsprachen. Dies scheint uns ein Hinweis darauf, daß auch hier eine gewisse Mischkristallbildung stattfand. Wieweit sich diese erstreckt, können wir natürlich nicht sagen.

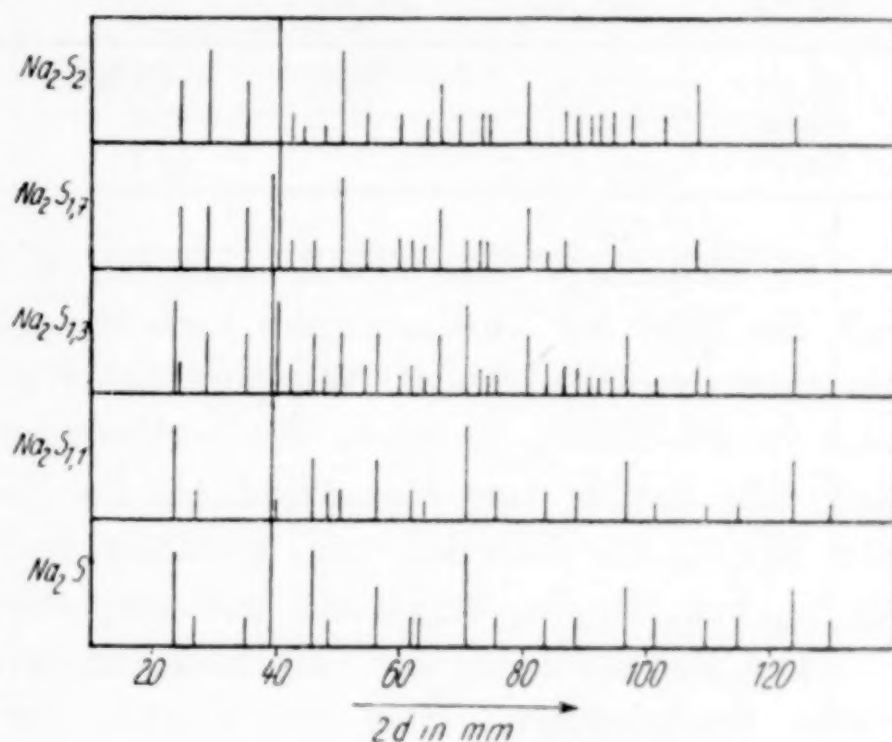


Abb. 11. Nichtmischbarkeit
im System Na_2S/Na_2S_2

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß nur die Kaliumchalkogenide mit ihrer verhältnismäßig kleinen Gitterenergie zur Mischkristallbildung fähig sind, nicht dagegen die Natriumverbindungen. Ferner scheint die Tendenz zu dieser Mischkristallbildung vom Kaliumsulfid zum Tellurid zuzunehmen.

IV. Das magnetische Verhalten der Polychalkogenide

Die Gründe, weshalb wir das magnetische Verhalten der Polychalkogenide der Alkalimetalle untersucht haben, sind bereits in der Einleitung erwähnt worden. Dort ist auch darauf hingewiesen, daß man noch nicht in allen Fällen weiß, welche Verbindungen existieren. Mit Einschluß des von uns untersuchten Systems Kalium-Selen lassen sich unsere bisherigen Kenntnisse in der Tabelle 8 zusammenfassen.

Tabelle 8 ¹⁾
Bisher nachgewiesene Alkalimetallpolychalkogenide

Na ₂ S Na ₂ Se Na ₂ Te	Na ₂ S ₂ Na ₂ Se ₂ Na ₂ Te ₂	— Na ₂ Se ₃ —	Na ₂ S ₄ Na ₂ Se ₄ —	Na ₂ S ₅ — —	— Na ₂ Se ₆ Na ₂ Te ₆
K ₂ S K ₂ Se K ₂ Te	K ₂ S ₂ K ₂ Se ₂ (K ₂ Te ₂)	K ₂ S ₃ K ₂ Se ₃ (K ₂ Te ₃)	K ₂ S ₄ K ₂ Se ₄ ?	K ₂ S ₅ K ₂ Se ₅ ?	K ₂ S ₆ ? ?
Rb ₂ S Rb ₂ Se Rb ₂ Te	Rb ₂ S ₂ ? (Rb ₂ Te ₂)	Rb ₂ S ₃ ? (Rb ₂ Te ₃)	Rb ₂ S ₄ ? ?	Rb ₂ S ₅ ? ?	Rb ₂ S ₆ ? ?
Cs ₂ S Cs ₂ Se Cs ₂ Te	C ₂ S ₂ ? ?	Cs ₂ S ₃ ? ?	Cs ₂ S ₄ ? ?	Cs ₂ S ₅ ? ?	Cs ₂ S ₆ ? ?

So lückenhaft diese Tabelle auch ist, so läßt sie doch erkennen, daß die Zahl der Verbindungen nach den höheren Alkalimetallen hin eher zu- als abnimmt. Wir sind daher so vorgegangen, daß wir auch in den Fällen, in denen die Verbindungen noch nicht bekannt sind, alle Sulfide vom Monosulfid bis zur Zusammensetzung Me₂S₅ oder Me₂S₆, die Selenide und Telluride bis zur Zusammensetzung Me₂Se₄ bzw. Me₂Te₄ hergestellt und magnetisch gemessen haben.

Die Herstellung der Polychalkogenide ist bereits an früherer Stelle beschrieben²⁾. Über die Farbe der von uns erhaltenen Polysulfide gibt die Tabelle 9 Auskunft. Die Polyselenide sind

Tabelle 9
Farben der Alkalimetallpolysulfide

Verbindung	Farbe	Verbindung	Farbe
Na ₂ S Na ₂ S ₂	weiß gelb	Rb ₂ S Rb ₂ S ₂ Rb ₂ S ₃	weiß gelb rot
Na ₂ S ₄ Na ₂ S ₅	graugelb graugelb	Rb ₂ S ₄ Rb ₂ S ₅	rotbraun braun
K ₂ S K ₂ S ₂ K ₂ S ₃ K ₂ S ₄ K ₂ S ₅	weiß gelb braun weinrot dunkelbraun	Cs ₂ S Cs ₂ S ₂ Cs ₂ S ₃ Cs ₂ S ₄ Cs ₂ S ₅ Cs ₂ S ₆	weiß braungelb rot dunkelrot dunkelrot braun

¹⁾ Die Existenz der geklammerten Verbindungen folgt aus dem magnetischen Verhalten, vgl. dazu S. 301/302.

²⁾ Vgl. W. KLEMM u. H. SODOMANN, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935) 273.

durchweg schwarzgrau gefärbt und haben ein mattes Aussehen, während die Polytelluride, die ebenfalls grauschwarz sind, metallischen Glanz besitzen.

A. Die Messungen

Über das Ergebnis der magnetischen Messungen, die durchweg nach der Zylindermethode durchgeführt wurden, unterrichtet die Tabelle 10¹⁾. Die Genauigkeit der Messungen ist auf $\pm 3\%$ anzusetzen.

Tabelle 10
Magnetische Suszeptibilitäten

Verbindung	χ_{gr}		χ_{mol}	
	-183°C	$+20^\circ \text{C}$	$+20^\circ \text{C}$	
Na_2S	-0,49	-0,50	-39	14
Na_2S_2	-0,47 ₅	-0,48	-53	15
(Na_2S_3)	-0,46 ₅	-0,48	-68)	16
Na_2S_4	-0,46 ₅	-0,48	-84	15
Na_2S_5	-0,47	-0,48	-99	15
		$\pm 0,02$		
K_2S	-0,55	-0,54	-60	11
K_2S_2	-0,50 ₅	-0,50	-71	9
K_2S_3	—	-0,46	-80	9
K_2S_4	-0,44	-0,43	-89	9
K_2S_5	-0,41 ₅	-0,41	-98	9
		$\pm 0,02$		
Rb_2S	-0,38 ₅	-0,39 ₅	-80	10
Rb_2S_2	-0,38	-0,38 ₅	-90	10
Rb_2S_3	—	-0,37 ₅	-100	11
Rb_2S_4	-0,36 ₅	-0,37	-111	11
Rb_2S_5	-0,35 ₅	-0,37	-122	11
Rb_2S_6	-0,36	-0,36 ₅	-132	10
		$\pm 0,01$		
Cs_2S	-0,35 ₅	-0,35	-104	13
Cs_2S_2	-0,35	-0,35 ₅	-117	11
Cs_2S_3	-0,35	-0,35 ₅	-128	11
Cs_2S_4	-0,34 ₅	-0,35 ₅	-139	11
Cs_2S_5	-0,35	-0,35 ₅	-150	10
Cs_2S_6	-0,35	-0,35	-160	10
		$\pm 0,01$		
$\text{Na}_2\text{Se}^2)$	-0,54	-0,50	-60	20
Na_2Se_2	-0,37 ₅	-0,39	-80	19
Na_2Se_3	-0,35 ₅	-0,35	-99	21
Na_2Se_4	-0,32 ₅	-0,33 ₅	-120	54/2 = 27
Na_2Se_5	-0,34	-0,33 ₅	-174	
		$\pm 0,03$		
K_2Se	-0,42 ₅	-0,42	-67	25
K_2Se_2	-0,39 ₅	-0,39	-92	25
K_2Se_3	—	-0,37	-117	21
K_2Se_4	—	-0,35	-138	
		$\pm 0,01$		

¹⁾ Der Faktor 10^{-6} ist hier und im folgenden weggelassen.

²⁾ Der Wert für Na_2Se liegt auffällig hoch. Eine Erklärung hierfür steht noch aus.

Tabelle 10 (Fortsetzung)

Verbindung	χ_{gr}		χ_{mol}
	$-183^{\circ}C$	$+20^{\circ}C$	$+20^{\circ}C$
Rb ₄ Se	-0,36 ₅	-0,37	-92
Rb ₄ Se ₂	-0,34 ₅	-0,35	-115
Rb ₄ Se ₃	—	-0,34	-140
Rb ₄ Se ₄	—	-0,33 ₅	-163
		$\left. \begin{array}{l} -0,37 \\ -0,35 \\ -0,34 \\ -0,33_5 \end{array} \right\} \pm 0,01$	$\begin{array}{l} > 23 \\ > 25 \\ > 23 \end{array}$
Cs ₂ Se	-0,32	-0,33	-114
Cs ₂ Se ₂	-0,32 ₅	-0,33	-140
Cs ₂ Se ₃	—	-0,33	-166
Cs ₂ Se ₄	-0,31 ₅	-0,33	-192
		$\left. \begin{array}{l} -0,33 \\ -0,33 \\ -0,33 \\ -0,33 \end{array} \right\} \pm 0,01$	$\begin{array}{l} > 26 \\ > 26 \\ > 26 \end{array}$
Na ₄ Te	-0,41	-0,43	-75
Na ₄ Te ₂	-0,34	-0,35	-105
(Na ₄ Te ₃)	-0,30 ₅	-0,32	-137)
(Na ₄ Te ₄)	-0,29	-0,30	-167)
		$\left. \begin{array}{l} -0,43 \\ -0,35 \\ -0,32 \\ -0,30 \end{array} \right\} \pm 0,01$	$\begin{array}{l} > 30 \\ > 32 \\ > 30 \end{array}$
K ₂ Te	-0,43 ₅	-0,45	-93
K ₂ Te ₂	-0,34 ₅	-0,35	-117
K ₂ Te ₃	-0,36	-0,37	-168
K ₄ Te ₄	-0,34 ₅	-0,35	-206
		$\left. \begin{array}{l} -0,45 \\ -0,35 \\ -0,37 \\ -0,35 \end{array} \right\} \pm 0,01$	$\begin{array}{l} > 24 \\ > 51 \\ > 38 \end{array}$
Rb ₂ Te	-0,35 ₅	-0,37	-110
Rb ₂ Te ₂	-0,32 ₅	-0,32	-137
Rb ₂ Te ₃	-0,32 ₅	-0,33	-182
Rb ₂ Te ₄	-0,31 ₅	-0,32	-218
		$\left. \begin{array}{l} -0,37 \\ -0,32 \\ -0,33 \\ -0,32 \end{array} \right\} \pm 0,01$	$\begin{array}{l} > 27 \\ > 45 \\ > 38 \end{array}$

1. Feldstärkenabhängigkeit war in keinem Falle zu beobachten. Ferner ersieht man aus der Tabelle, daß die gefundenen Werte durchweg unabhängig von der Temperatur sind. Bei den Verbindungen K₂S₃, Rb₂S₃, K₂Se₃, K₂Se₄, Rb₂Se₃, Rb₂Se₄ und Cs₂Se₃ ließen sich allerdings Messungen bei tiefen Temperaturen nicht durchführen, da die Präparatenröhrchen, wie es früher¹⁾ beschrieben wurde, bei der Abkühlung sofort an der Wand festklebten. Auf diese Frage kommen wir noch später zurück.

2. Konstitution der Tetrasulfide. Paramagnetische Vertreter finden sich unter den untersuchten Polychalkogeniden nicht. Damit ist für die Tetrachalkogenide die für die Dioxyde KO₂, RbO₂ und CsO₂ nunmehr sichergestellte²⁾ Formulierung als Derivate von einfach negativ geladenen zweiatomigen Anionen X₂¹⁻ durchweg auszuschließen. Es handelt sich vielmehr um wahre Polychalkogenide der Formel Me₂X₄.

B. Die Diamagnetismuswerte

1. Vergleich mit der theoretischen Berechnung. Bzgl. der Absolutwerte des Magnetismus ist zu sagen, daß die Werte für

¹⁾ W. KLEMM u. H. SODOMANN, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935), 273.

²⁾ Vgl. A. HELMS u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 97.

die Monochalkogenide mit denen von W. R. ANGUS¹⁾ berechneten sehr gut übereinstimmen (vgl. Tabelle 11). Die Abweichungen übersteigen im allgemeinen kaum die Meßfehler.

Tabelle 11
Vergleich mit den Berechnungen von ANGUS

Verbindung	χ_{mol} gef.	χ_{mol} ber.	Verbindung	χ_{mol} gef.	χ_{mol} ber.
Na ₂ S	– 39	– 40	Rb ₂ S	– 80	– 81
Na ₂ Se	– 60	– 55	Rb ₂ Se	– 92	– 96
Na ₂ Te	– 75	– 78	Rb ₂ Te	– 110	– 119
K ₂ S	– 60	– 59	Cs ₂ S	– 104	– 107
K ₂ Se	– 67	– 74	Cs ₂ Se	– 114	– 122
K ₂ Te	– 93	– 97			

2. Die Magnetismuswerte der Polychalkogenide. Bei den Polychalkogeniden sollte man erwarten, daß sich die Suszeptibilität bei der Anlagerung eines Chalkogenatoms gerade um die Atomsuszeptibilität des betreffenden Chalkogens ändert, sowie man sie bei den freien Elementen findet, nämlich: S – 15, Se – 25, Te – 40. Tabelle 10 zeigt, daß dies in vielen Fällen auch tatsächlich der Fall ist, so z. B. bei den Natriumsulfiden, bei den Seleniden des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums, beim Übergang von Na₂Se₄ zu Na₂Se₆ sowie bei den Telluriden zwischen K₂Te₃ und K₂Te₄ sowie zwischen Rb₂Te₃ und Rb₂Te₄. In anderen Fällen zeigen sich jedoch Abweichungen, die außerhalb der Fehlergrenzen der Messungen liegen. So findet man kleinere Werte bei den Sulfiden des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums, bei den niederen Seleniden sowie den Telluriden des Natriums und schließlich beim Übergang von K₂Te zu K₂Te₂ bzw. von Rb₂Te zu Rb₂Te₂. Größere Werte treten auf beim Übergang von K₂Te₂ zu K₂Te₃ sowie von Rb₂Te₂ zu Rb₂Te₃. Demnach zeigen die Messungen, daß es nicht zulässig ist, eine allgemeine Formulierung aufzustellen derart, daß sich der Diamagnetismus bei der Bildung von homogenen Komplexen streng additiv verhält bzw. nach einer bestimmten Richtung hin ändert. Es findet sich vielmehr ein individuelles Verhalten, dessen theoretische Deutung im einzelnen noch nicht möglich ist.

3. Diamagnetismus und Zustandsdiagramm. Schließlich seien noch einige Bemerkungen darüber angeführt, wie weit die magnetischen Messungen mit dem Zustandsdiagramm übereinstimmen bzw. ob man aus den Messungen für die noch nicht untersuchten Systeme

¹⁾ W. R. ANGUS, Proc. Roy. Soc. London (A) 136 (1932), 569.

irgendwelche Voraussagen darüber ableiten kann, welche Verbindungen existieren und welche nicht.

a) In den Systemen Na/S, K/S, Rb/S, Cs/S, K/Se, Rb/Se, Cs/Se und Na/Te steigen die Diamagnetismuswerte praktisch linear mit dem Chalkogengehalt an. Hier ist von vornherein ein Vergleich mit dem Zustandsdiagramm gegenstandslos. Ebenso wenig ist hier in den Fällen, in denen ein Zustandsdiagramm noch nicht vorliegt, irgendeine Voraussage über die wirklich existierenden Verbindungen möglich.

b) Im System Na/Se läßt sich ein Vergleich mit dem Zustandsdiagramm durchführen. Hier sind die Differenzen in der Verbindungsreihe Na_2Se , Na_2Se_2 , Na_2Se_3 , Na_2Se_4 untereinander praktisch gleich (etwa 20), während der Zuwachs von Na_2Se_4 zu Na_2Se_6 wesentlich größer ist. Dieser Befund zeigt, daß mindestens die Verbindung Na_2Se_4 bestehen muß, was in der Tat der Fall ist.

c) Ferner läßt sich für die thermoanalytisch noch nicht untersuchten Systeme K/Te und Rb/Te voraussagen, daß die Verbindungen K_2Te_2 , K_2Te_3 sowie Rb_2Te_2 und Rb_2Te_3 existieren müssen; sonst wäre der Gang der Differenzen unverständlich. Dagegen läßt sich nichts darüber aussagen, ob die Verbindungen K_2Te_4 und Rb_2Te_4 existieren; denn der hier gefundene Wert des Zuwachses entspricht gerade dem Wert für das freie Tellur.

V. Über das Verhalten einiger Polychalkogenide bei tiefen Temperaturen

Bei der magnetischen Untersuchung von K_2S_3 hatte man, wie es früher beschrieben wurde¹⁾, die Beobachtung gemacht, daß das Meßröhrchen an der Wand des Schutzrohres festklebte, wenn man das Präparat unter -45°C abkühlte. Ließ man die Temperatur wieder auf etwa -40° steigen, so verschwand diese Erscheinung. Es war damals die Vermutung geäußert worden, daß K_2S_3 unterhalb -45° ferromagnetisch wird und daß schon der geringe remanente Magnetismus des Magneten genügt, um das Präparat so stark zu magnetisieren, daß es infolge der Inhomogenität des Feldes an die Pole herangezogen wird. Ein ganz ähnliches Verhalten fand man, wie bereits S. 300 erwähnt, inzwischen bei einer Reihe anderer Verbindungen. Bei einer näheren Untersuchung dieser Erscheinung zeigte sich jedoch, daß die Annahme von Ferromagnetismus nicht richtig sein kann. Die Meßröhrchen wurden nämlich auch dann noch an die Wände des Schutzrohres gezogen, wenn der Versuch außerhalb des Magnetfeldes durchgeführt wurde.

Bei dem Suchen nach der Klärung dieser Erscheinung entstand die Vermutung, daß es sich um einen pyroelektrischen Effekt handeln könnte, wie er vom Turmalin, Seignettesalz und einigen anderen Stoffen bekannt ist. Bei pyroelektrischen Stoffen treten

¹⁾ W. KLEMM u. H. SODOMANN, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935), 273.

während einer Temperaturänderung an den Enden eines Kristalles entgegengesetzt geladene Elektrizitäten auf. Es ist durchaus denkbar, daß durch die Aufladung des einen Endes der im Röhrchen befindlichen Substanzprobe auf der Oberfläche des Röhrchens Elektrizität induziert wurde und daß jetzt dieses Ende des Röhrchens — das andere war durch Aufhängen festgehalten — von der Wand des Schutzrohres angezogen wurde. War diese Auffassung richtig, so mußte der Effekt verschwinden, wenn man das Röhrchen mit einer gutleitenden Oberfläche versah. Das war in der Tat der Fall. Versilberte man die Oberfläche des Meßröhrchens, so trat der „Klebeffekt“ nicht mehr auf. Unterbrach man jedoch die Versilberung an einer Stelle, so stellte er sich wieder ein.

Hierdurch war zunächst die Möglichkeit gegeben, die Annahme, ob es sich um Ferromagnetismus handelt, experimentell zu entscheiden; denn in dem versilberten Röhrchen konnte man den Magnetismus der Probe ohne weiteres bei tiefen Temperaturen messen. Es zeigte sich, daß die Präparate auch bei -183° diamagnetisch sind.

War durch den genannten Versuch die Vermutung, daß es sich bei dem „Klebeffekt“ um Pyroelektrizität handelt, schon weitgehend bestätigt, so ließ sich ein weiterer Beweis dadurch führen, daß man die elektrische Aufladung direkt nachwies. Zu diesem Zweck wurde das obere Ende eines Meßröhrchens, das mit Rb_2S_3 gefüllt war, leitend mit einem Elektroskop verbunden. Kühlte man jetzt das Röhrchen auf die Temperatur der flüssigen Luft ab, so zeigte das Elektroskop einen kräftigen Ausschlag. Dasselbe erhielt man bei der Abkühlung eines Seignettesalz-Kristalles. Dagegen zeigte sich bei einem leeren Röhrchen ebenso wenig einen Ausschlag wie bei einem mit K_2Se_2 gefüllten. Damit ist eindeutig bewiesen, daß Pyroelektrizität vorliegt. Dies kann möglicherweise technische Bedeutung gewinnen, da pyroelektrische Stoffe in der Regel auch starke Piezoelektrizität zeigen. Eine Untersuchung nach dieser Richtung hin ist im hiesigen elektrotechnischen Institut z. Zt. im Gange.

Die vorliegende Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

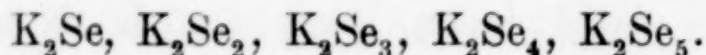
Zusammenfassung

1. Es wird die Darstellung der Monosulfide, Selenide und Telluride von Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium beschrieben.

2. Bei den im Flußspatgitter kristallisierenden Stoffen ist die Radianadditivität nicht streng erfüllt.

3. Raumchemisch sind für die Inkremente von K^+ , Rb^+ und Cs^+ gegenüber zweiwertigen Anionen etwas geringere Werte einzusetzen als gegenüber einwertigen.

4. Das System Kalium–Selen wird thermoanalytisch und röntgenographisch untersucht. Es existieren die Verbindungen:



5. K_2S , K_2Se und K_2Te können einen gewissen Chalkogenüberschuß in fester Lösung aufnehmen; bei den betreffenden Natriumverbindungen ist dies nicht der Fall.

6. Das magnetische Verhalten der Polysulfide, -selenide und -telluride der Alkalimetalle wird untersucht; paramagnetische Stoffe treten nicht auf.

7. Die Vermutung, daß K_2S_3 bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch wird, hat sich nicht bestätigt. Dagegen zeigt diese Verbindung ebenso wie K_2S_3 , Rb_2S_3 , K_2Se_3 , K_2Se_4 , Rb_2Se_3 , Rb_2Se_4 und Cs_2Se_3 starke Pyroelektrizität.

Danzig-Langfuhr, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1939.

Druckfehler-Berichtigung

In der Veröffentlichung: Zum Mechanismus der Aggregation der Kieselsäure aus Natriumsilikatlösungen. I., **240** (1939), 198, ist in der Tabelle 4, S. 207, linke Hälfte, das Wort „vor“ zu streichen und zu ersetzen durch „nach“; in der rechten Hälfte ist das Wort „nach“ zu streichen und zu ersetzen durch „vor“. A. RIAD TOURKY.

Abbasia, Kairo (Ägypten), Chemistry Department, The University.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1939.